

Heteronucleare
Trikobaltnonacarbonyl-Cluster und
Tetracarbonylkobalt-Komplexe der
Elemente der IV. Hauptgruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

GÜNTER ETZRODT
aus Kaufungen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Heteronucleare
Trikobaltnonacarbonyl-Cluster und
Tetracarbonylkobalt-Komplexe der
Elemente der IV. Hauptgruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

GÜNTER ETZRODT

aus Kaufungen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am: 15.6.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1977

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dehnicke

1. Zusammenfassung und Inhaltsverzeichnis	1
2. Eigenschaften der Komplexverbindungen	2
3. Komplexbildungsverhältnisse mit Cobalt(II)- und Ni(II)-Komplexen	3
4.4. Thermodynamische Stabilitätskonstanten	4
4.5. Kinetische Stabilitätskonstanten	5
5.1. Thermodynamische Stabilitätskonstanten	11
5.2. Kinetische Stabilitätskonstanten	12
5.3. Thermodynamische Stabilitätskonstanten	17
5.4. Kinetische Stabilitätskonstanten	18
5.5. Thermodynamische Stabilitätskonstanten	19
5.6. Kinetische Stabilitätskonstanten	20

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1974 bis März 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen sowie für die jederzeit gewährte großzügige Unterstützung danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552327_0010

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>A. Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
1. Allgemeines über Kobaltcarbonylverbindungen	2
2. Kobaltcarbonylverbindungen mit Elementen der IV. Hauptgruppe	5
2.1. Tetracarbonylkobalt-Kohlenstoff-Verbindungen	5
2.2. Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster- Verbindungen	7
2.3. Tetracarbonylkobalt-Silicium-Verbindungen	13
2.4. Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster- Verbindungen	15
2.5. Tetracarbonylkobalt-Germanium-Verbindungen	17
2.6. Germylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster- Verbindungen	19
2.7. Tetracarbonylkobalt-Zinn-Verbindungen	19
2.8. Tetracarbonylkobalt-Blei-Verbindungen	22
3. Trikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen mit Elementen der III., V. und VI. Hauptgruppe	23
4. Aufgabenstellung	28
<u>B. Darstellung der Ergebnisse</u>	30
1. Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ mit $\text{R} = -\text{BF}_2\text{NEt}_3$, $-\text{SiCl}_2\text{Me}$, $-\text{SiJ}_2\text{Me}$, $-\text{SiJ}_2\text{Ph}$, $-\text{SiJ}_3$ und $\text{SiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ sowie $\text{J}_2\text{Si}[\text{OCCO}_3(\text{CO})_9]_2$	31
1.1. Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NEt}_3$	31

1.2.	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{Me}$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-OSiJ}_2\text{Me}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Ph}$	31
1.3.	Die Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-SiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{SiJ}_2$	33
1.4.	IR-Spektren	34
1.5.	Massenspektren	43
1.5.1.	Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NET}_3$	45
1.5.2.	Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{Me}$	46
1.5.3.	Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Me}$	47
1.5.4.	Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Ph}$	49
1.5.5.	Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$	49
1.6.	^1H -NMR Spektren	50
1.6.1.	^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NET}_3$	50
1.6.2.	^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ mit $\text{R} = \text{SiCl}_2\text{Me}$, SiJ_2Me und SiJ_2Ph	51
1.7.	Strukturvorschläge für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R-Cluster-Verbindungen}$	53
2.	Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Co}(\text{CO})_4$	54
3.	Kobaltcarbonyl-Silicium- und -Germanium-Verbindungen	56
3.1.	Das Trijodsilyl-tetracarbonylkobalt	56
3.1.1.	Darstellung von $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	57
3.1.2.	IR-Spektren	57
3.1.3.	Massenspektren	63
3.1.3.1.	Feldionisations-Massenspektrum	64
3.1.3.2.	Hochaufgelöstes-Massenspektrum	65
3.1.3.3.	Fragmentierungsschema des EI-Massenspektrums	66
3.1.4.	Diskussion der Bindungs- und Strukturverhältnisse	69

3.2.	Das μ_3 (tetracarbonylkobaltosilylidyn)-cyclo-	79
	tris-(tricarbonylkobalt) (3 Co-Co)	
3.2.1.	Darstellung von $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$	79
3.2.2.	Eigenschaften	82
3.2.3.	Reaktionen	83
3.3.	Das μ_3 (tetracarbonylkobaltogermylidyn)-cyclo-	85
	tris-(tricarbonylkobalt) (3 Co-Co)	
3.3.1.	Darstellung von $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$	85
3.3.2.	Eigenschaften und Reaktionen	86
3.4.	Diskussion der IR-Spektren von $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$	87
	und $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$	
3.5.	Die Massenspektren von $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$ und	92
	$(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$	
3.5.1.	Fragmentierungsschemata	93
3.5.2.	Feldionisationsspektrum von $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$	99
3.5.3.	Hochaufgelöstes Massenspektrum von	100
	$(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$	
3.6.	Röntgenstrukturanalyse von $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$	101
3.7.	Diskussion der Röntgenstrukturdaten von	105
	$(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$ sowie der Struktur von	
	$(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$	
4.	Kobalt-Zinn- und Blei-Verbindungen	110
4.1.	Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn und	110
	Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei	
4.2.	Darstellung von $Pb[Co(CO)_4]_4$ und $Sn[Co(CO)_4]_4$	111
4.3.	Eigenschaften	113
4.4.	Chemische Eigenschaften von $Pb[Co(CO)_4]_4$ und	115
	$Sn[Co(CO)_4]_4$	

4.4.1.	Reaktionen von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	115
4.4.2.	Reaktionen mit Triphenylphosphin	116
4.5.	Die IR-Spektren von $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3$, $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ mit $\text{M} = \text{Sn}$ und Pb	118
4.6.	Massenspektren	124
4.6.1.	Das Massenspektrum von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	124
4.6.2.	Das Massenspektrum von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	125
4.7.	Die UV-Spektren von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	126
4.8.	Diskussion der Ergebnisse und Struktur- vorschlag für das $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	128

<u>C.</u>	<u>Experimenteller Teil</u>	131
-----------	-----------------------------	-----

1.	Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte	132
2.	Apparative Hilfsmittel	132
3.	Chemische Analysenmethoden	133
4.	Darstellung der Ausgangspräparate	134
5.	Beschreibung der Versuche	138
Versuch 1:	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	138
Versuch 2:	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$	138
Versuch 3:	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$	139
Versuch 4:	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$	140
Versuch 5:	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$	141
Versuch 6:	Umsetzung von SiJ_4 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol	142
Versuch 7:	Umsetzung von SiJ_4 mit $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$	143
Versuch 8:	Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit CJ_4 in Petroläther	143

	Seite
Versuch 9: Umsetzung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit CCl_4 in Petroläther	144
Versuch 10: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in siedendem Diäthyläther	144
Versuch 11: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Petroläther	145
Versuch 12: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Toluol bei 60°C	145
Versuch 13: Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit CJ_4 in n-Hexan bei 50°C	146
Versuch 14: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther/Methylenchlorid bei 0°C	146
Versuch 15: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Diäthyläther bei 0°C	146
Versuch 16: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{AgCo}(\text{CO})_4$	147
Versuch 17: Darstellung von $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	148
Versuch 18: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	149
Versuch 19: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit HgCl_2 in Hexan bei 22°C	150
Versuch 20: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit HgCl_2 in Toluol bei 60°C	150
Versuch 21: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Chlor- wasserstoff in Hexan bei 20°C (1:10)	151
Versuch 22: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Chlor- wasserstoff in Hexan bei 30°C (1:5)	151
Versuch 23: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit AgBF_4	152
Versuch 24: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Jod	153

	Seite
Versuch 25: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5 in n-Hexan im Verhältnis 1:1	153
Versuch 26: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5 in n-Hexan im Verhältnis 1:5	154
Versuch 27: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	154
Versuch 28: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5 im Verhältnis 1:4,5	155
Versuch 29: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus Blei und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Diäthyläther	156
Versuch 30: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Wasser	157
Versuch 31: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ aus Blei und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin	158
Versuch 32: Darstellung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus Zinn und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Diäthyläther	159
Versuch 33: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und PPh_3 in Benzol	160
Versuch 34: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und PPh_3 in siedendem Hexan	161
Versuch 35: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ und PPh_3 in siedendem Benzol	162
Versuch 36: Darstellung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$	163
Versuch 37: Darstellung von $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	163
Versuch 38: Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	164

	Seite
Versuch 39: Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Na-Pb-Legierung	165
Versuch 40: Darstellung von $\text{CsCo}(\text{CO})_4$ durch Umsetzung von CsCl mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	165
<u>D. Zusammenfassung</u>	167
<u>E. Literaturverzeichnis</u>	174

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Aethyl
IR	Infrarot
sst	sehr stark
st	stark
m	mittel
schw	schwach
Sch	Schulter
L	nicht näher definierter Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
Me	Methyl
NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
n-Pr	n-Propyl
R	beliebiger Substituent
RT	Raumtemperatur
X	Halogen

A. Einleitung und Aufgabenstellung

1. Allgemeines über Kobaltcarbonylverbindungen

Die erste Carbonylverbindung des Kobalts, das Dikobaltokta-
carbonyl, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, wurde bereits im Jahre 1908 von L. Mond
und Mitarbeitern dargestellt.¹⁾ Das tetraedrisch gebaute
Tetrakobaltdodekacarbonyl, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, konnte bereits im Jahre
1910 vom gleichen Autor synthetisiert werden.²⁾ Es wurde
jedoch zuerst als $\text{Co}(\text{CO})_3$ angesehen, bis im Jahre 1932 von
Hieber und Mitarbeitern die tetramere Struktur vorgeschlagen
wurde.³⁾ Diese konnte durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt
werden.⁴⁻⁶⁾

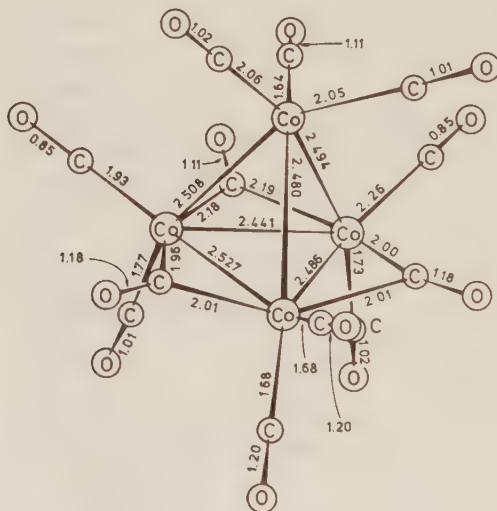


Abb. 1: Struktur von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Der Ersatz eines Kobalt-Atoms im Co_4 -Tetraeder durch ein
Kohlenstoff-Atom führt zur Struktur der Methylidyn-trikobalt-
nonacarbonyl-Cluster, mit ausschließlich endständigen CO-
Gruppen. Der erste Vertreter dieser Klasse, das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$,

wurde 1958 von R. Markby et al. ⁷⁾ beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse, von P.W. Sutton und L.F. Dahl 1967 durchgeführt, ⁸⁾ zeigt die Tetraederstruktur mit idealer C_{3v} -Symmetrie:

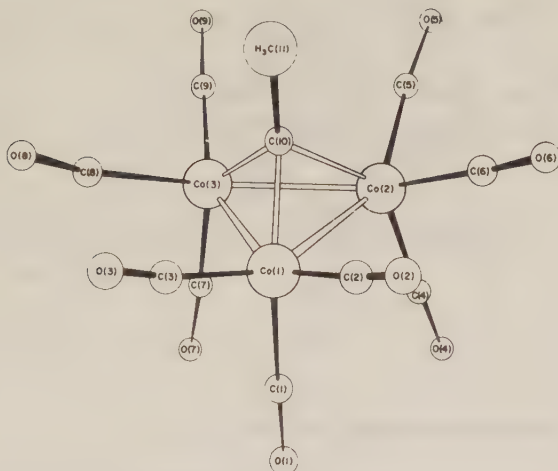


Abb. 2: Struktur von $(CO)_9Co_3CCH_3$

Ein Kobalt-Cluster mit einer oktaedrischen Co_6 -Einheit wurde von P. Chini 1967 dargestellt. ⁹⁾ Mit der Summenformel $Co_6(CO)_{16}$ stellt er das metallreichste bekannte "reine" Kobaltcarbonyl dar. Bemerkenswert ist, daß im $Co_6(CO)_{16}$ Co_3C -Einheiten als Strukturbestandteile enthalten sind. Der Strukturvorschlag für das $Co_6(CO)_{16}$ ist in Abb. 3 dargestellt. ¹⁰⁾

Neben den Clusterstrukturen mit Kobalt-Kobalt-Bindungen existiert eine Vielzahl von Verbindungen "offener" Strukturen, welche $(CO)_4Co$ -Gruppen enthalten.

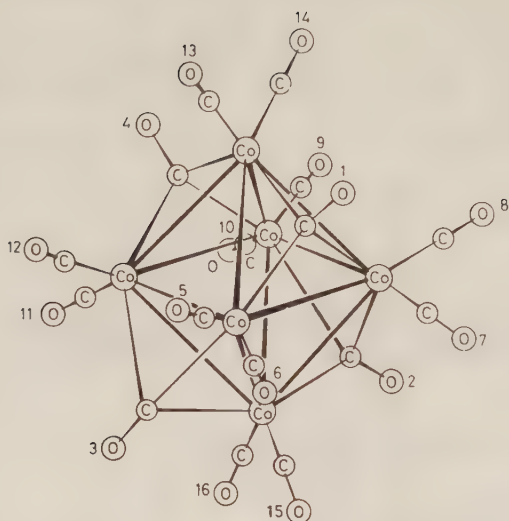
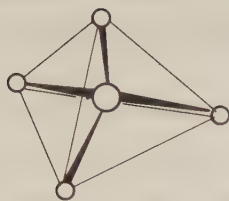
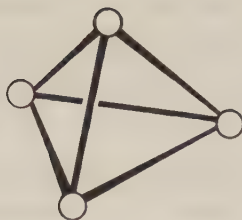


Abb. 3: Strukturvorschlag für $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$

Am Beispiel der Kobaltcarbonylverbindungen mit Elementen der vierten Hauptgruppe lassen sich diese unterschiedlichen Strukturen sehr gut demonstrieren: Die Struktur des ^{21,22)} $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ entspricht dem in Abb. 4 skizzierten "offenen" tetraedrischen Komplex, während z.B. das später beschriebene $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ein geschlossenes Clustersystem mit tetraedrischen Co_3Si -Einheiten darstellt. In beiden Fällen spricht man von tetraedrischen Strukturen, meint jedoch einmal die Ligandenanordnung um ein Zentralatom, im anderen Falle die Anordnung untereinander verbundener Metallatome, die ihrerseits Zentren von Komplexeinheiten darstellen.



Komplex



Cluster

Abb. 4: Strukturen von tetraedrischen Komplexen und Clustern

2. Kobaltcarbonylverbindungen mit Elementen der IV. Hauptgruppe

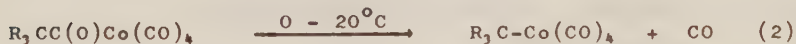
2.1. Tetracarbonylkobalt-Kohlenstoff-Verbindungen

Nachdem im Jahre 1958 von Hieber et al. das $\text{H}_2\text{CCo}(\text{CO})_4$ synthetisiert werden konnte, ¹¹⁾ setzte eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Darstellung von Kobaltcarbonylen mit Elementen der vierten Hauptgruppe ein. Vom Kohlenstoff sind Verbindungen mit isolierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen nur von der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{C-Co}(\text{CO})_4$ bekannt. Verbindungen des Typs $\text{R}_n\text{E}[\text{Co}(\text{CO})_4]_{4-n}$ (E = Element der IV. Hauptgruppe) mit $n = 0, 1$ und 2 konnten bisher zum Teil

von den schwereren Homologen des Kohlenstoffs dargestellt werden. Die $R_3C-Co(CO)_4$ -Verbindungen (R = Organyl, Halogen) werden durch Umsetzung von Li - oder $NaCo(CO)_4$ mit Alkylhalogeniden nach Gl. (1) dargestellt:



Auch durch Decarbonylierung von Acyl-Verbindungen sind sie zugänglich:



Die entsprechenden Acyl-Verbindungen können durch Umsetzung von Säurehalogeniden mit $NaCo(CO)_4$ gewonnen werden.

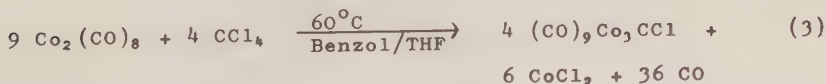
Verbindungen des Typs $R_3C-Co(CO)_4$ sind in großer Zahl bekannt, wobei R eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, halogenierte Alkyl- oder Arylalkyl- oder weitere Gruppe darstellt. ¹²⁾

Formal leiten sie sich vom $HCo(CO)_4$ durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch ein organisches Radikal ab. Die Verbindungen enthalten als typisches Strukturelement ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Co-Atom. Dabei liegen drei äquatoriale und eine axiale CO-Gruppe vor.

2.2. Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

Wie aus Abb. 2 (Seite 3) ersichtlich, besteht das Grundgerüst der Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen aus einem Co_3C -Tetraeder mit idealer C_{3v} -Symmetrie (Punktgruppe C_{3v}), und aus neun endständigen Carbonylgruppen. Dieses Strukturprinzip der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Gruppierung erfüllen alle bekannten Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen.¹³⁻¹⁹⁾ In den letzten 18 Jahren wurde eine Vielzahl solcher Cluster mit den verschiedensten Resten R, welche über den apikalen Kohlenstoff gebunden sind, bekannt. R kann dabei aus H-, Halogen-, Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ -, COOR' -, $\text{CONR}'\text{R}'$ - und weiteren Gruppen bestehen.²⁰⁾ Die besondere Bedeutung dieser Verbindungen ergibt sich aus der leichten Darstellbarkeit, der für Kobalt-Carbonyle überraschenden Beständigkeit an der Luft und der sich im Massenspektrum erweisenden hohen Festigkeit der Co_3C - R - Bindung.

Die allgemeinen Darstellungsreaktionen und deren Mechanismen wurden von Palyi et al.¹⁶⁾ ausführlich diskutiert. Die allgemeinste Synthesemethode besteht in der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit RCX_3 in basischen oder unpolaren Lösungsmitteln. Es wurden jedoch noch eine Reihe weiterer Reaktionen beschrieben.²⁰⁾ Stellvertretend seien die Gleichungen (3) und (4) formuliert:





Versucht man Gleichung (3) auf Umsetzungen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit SiX_4 , $\text{BX}_3 \cdot \text{NR}_3$ oder $\text{AlX}_3 \cdot \text{NR}_3$ zu übertragen, so erhält man nicht die entsprechenden heteronuklearen Kobaltcluster, sondern wiederum Methylidyncluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-O-SiX}_3$ ($-\text{BX}_2 \cdot \text{NR}_3$, $\text{AlX}_2 \cdot \text{NR}_3$).²³⁾ Ueber einen möglichen Bildungsmechanismus wurde berichtet.²⁴⁾ Für die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit SiX_4 gilt somit Gl.(5):

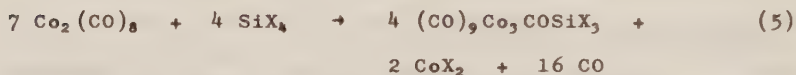
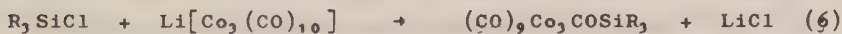


Abb. 5: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiX}_3$ -Verbindungen

Silicium enthaltende Komplexe vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiR}_3$ sind mit $\text{R}_3 = \text{Cl}_3$ ²⁵⁾, Cl_2CH_3 ²⁵⁾, $\text{Ph}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ²⁶⁾, $\text{Et}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ²⁶⁾, Me_3 ²⁷⁾ und Ph_3 ²⁷⁾ bekannt geworden, wobei die beiden letzten Verbindungen nach Gl. (6) dargestellt worden sind:



Bor enthaltende Komplexe vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind mit $\text{X} = \text{H}$ ²⁸⁾, Cl ²⁴⁾, Br ²⁴⁾ und J ²³⁾ synthetisiert worden, wobei die Zugehörigkeit der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COER}_3$ -Cluster mit $\text{E} = \text{Si}$,

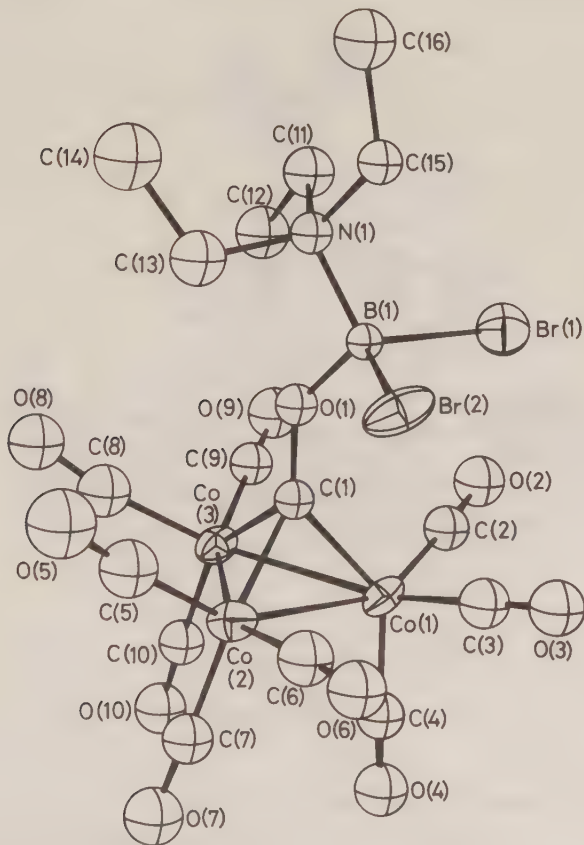


Abb. 6: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

B und Al zu der Gruppe der Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁸⁾, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^{29,30)} und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ³¹⁾ bewiesen werden konnte. Aluminium-Komplexe des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind mit $\text{X} = \text{Cl}$ ²³⁾ und Br ²⁴⁾ beschrieben worden.

Der erste Methylidyncluster mit einer $\mu_3\text{C-O-C}$ -Gruppierung konnte durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]$ mit CH_3COBr in Benzol gewonnen werden. ³²⁾

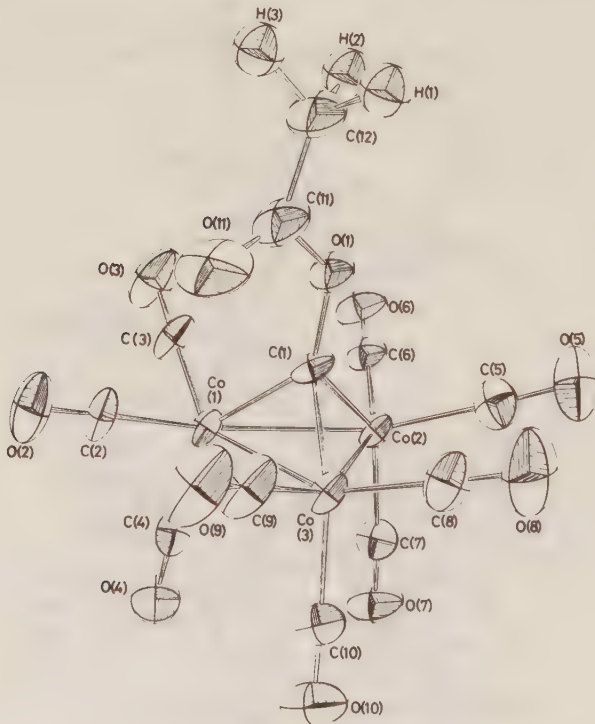


Abb. 7: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COCOCH}_3$

Die Bildung von Methylidynclustern aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{BX}_3 \cdot \text{NR}_3$, $\text{AlX}_3 \cdot \text{NR}_3$ und auch SiX_4 wurde von Schmid et al. auf eine primäre Wechselwirkung der Lewis-Säuren BX_3 , AlX_3 bzw. SiX_4 mit dem Sauerstoffatom einer Brückencarbonylgruppe des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zurückgeführt.²⁴⁾ Diese Vorstellung stimmt mit der Tatsache überein, daß auch Lewis-acide Uebergangsmetallverbindungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Methylidyncluster bilden. $(\pi\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$ reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte.³³⁾

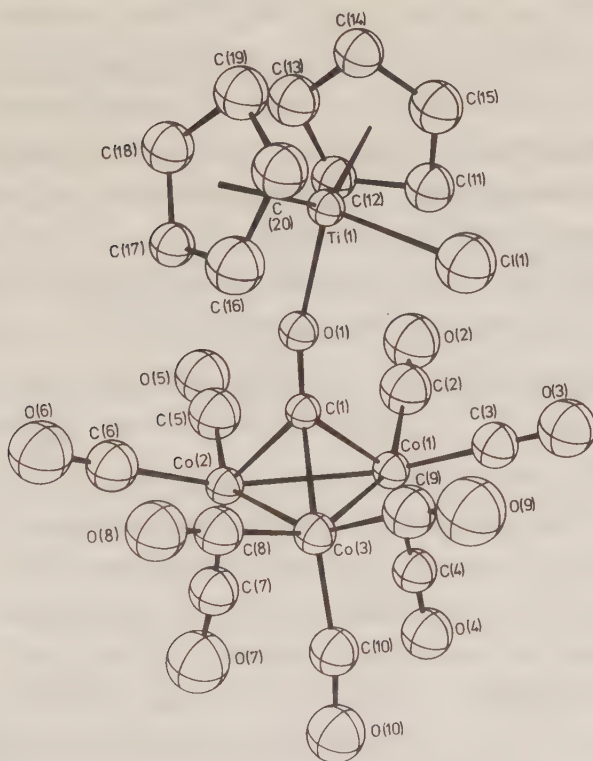


Abb. 8: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$

Entsprechend verhalten sich $(\pi\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ und $(\pi\text{-Cp})_2\text{HfCl}_2$. Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden die Methylidyncluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COHf}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dargestellt. ³⁴⁾

Die Bindungsverhältnisse entsprechen sich in allen Methylidyn-trikobalt-Clustern weitgehend. Die drei $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen sind untereinander durch kovalente Metall-Metall-Bindungen verknüpft, wobei sich der Kobalt-Kobalt-Abstand je nach Ligand zwischen 2,46 und 2,53 Å bewegt ^{8,28,29,31-33,35-37)} (vergleiche auch Abschnitt B.3.7.). Diese Kobalt-Kobalt-Bindungslänge ist gut mit dem Co-Co-Abstand im $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2,52 Å ³⁸⁾, im $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (2,48 Å ⁴⁻⁶⁾ oder im Metall selbst (2,51 Å ³⁹⁾ vergleichbar. Die Kohlenstoff-Kobalt-Bindung im Co_3C -Tetraeder ist durch die Wechselwirkung der sp^3 -Hybridorbitale des C-Atoms mit den d_{z^2} -Orbitalen der Co-Atome gekennzeichnet. ⁴⁰⁾ MO-Betrachtungen der Bindungsverhältnisse im Metallatom-Cluster stellten F.A. Cotton und T.E. Haas ⁴¹⁾ auf, welche von anderen Autoren auf die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$ -Cluster übertragen wurden. ^{19,42-44)}

Auch die eingehende Analyse der IR-Daten von Methylidyn-trikobaltnonacarbonylclustern von G. Bor ^{45,46)} und anderen ⁴⁷⁾, die auf der C_{3v} -Symmetrie basiert, führt zu einem Co_3C -Tetraeder mit nur endständigen CO-Gruppen. Im Spektrum selbst werden vier $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im Bereich von 2000 bis 2150 cm^{-1} , eine $\text{Co}_3\text{-C}$ -Schwingung zwischen etwa 590 bis 650 cm^{-1} und fünf $\nu\text{Co-(CO)}$ - bzw. $\delta\text{Co-C-O}$ -Schwingungen im Bereich von 470 bis 560 cm^{-1} beobachtet. ⁴⁸⁾ Die in einigen Fällen schwach auftretenden Schwingungen im Bereich von 1970 bis 1984 cm^{-1} sind ^{13}CO -Absorptionen zuzuordnen. ⁴⁶⁾ Die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\cdot\text{NEt}_3$ -Ver-

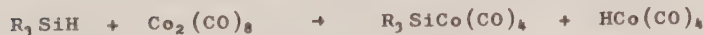
bindungen mit $X = Cl, Br, J$ zeigen zusätzlich noch neben den Schwingungen des Liganden je nach Art von X zwischen 1240 und 1250 cm^{-1} eine Absorption, die in erster Näherung einer Bor-Sauerstoff-Schwingung zuzuordnen ist. 23,24,49,50)

Im Fragmentierungsschema der Massenspektren treten in sehr vielen Fällen die Molekülionen und der zu erwartende CO-Abbau auf. Erst danach erfolgt der Zerfall in Co_2C^+ - und CoC^+ -Bruchstücke. 26,28,29,32,46,51,52)

2.3. Tetracarbonylkobalt-Silicium-Verbindungen

Die den unter A.2.1. beschriebenen $R_3C-Co(CO)_4$ -Verbindungen analogen $R_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen haben wegen der Art der Silicium-Kobalt-Bindung ein großes Interesse hervorgerufen. Neben einer Si-Co- σ -Bindung bestehen noch Bindungsanteile, die sich mit einer $Si_{p\pi}-Co_{d\pi}$ -Wechselwirkung beschreiben lassen. Der Grad dieser Wechselwirkung ist nicht unerheblich vom Liganden R am Silicium abhängig. 53-58)

Die Darstellung von Verbindungen des Typs $R_3Si-Co(CO)_4$ erfolgt aus $Co_2(CO)_8$ oder $HCo(CO)_4$ und R_3SiH (Gl. 7 und 8):



Neben den Alkyl- und Aryl-haltigen $R_3SiCo(CO)_4$ -Verbindungen sind halogenhaltige Derivate nur mit $R_3 = F_3, Cl_3, F_2CH_3$ und $Cl_2C_6H_5$ bekannt. 59)

Die Struktur der Trihalogensiliciumkobalttetracarbonyle zeigt Abb. 9:

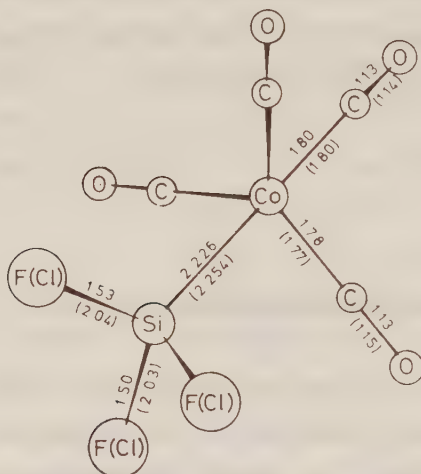


Abb. 9: Struktur von $F_3SiCo(CO)_4$ und $Cl_3SiCo(CO)_4$

Das Kobalt-Atom besitzt eine trigonal-bipyramidale Umgebung mit drei äquatorialen und einer axialen CO-Gruppe. Die zweite axiale Koordinationsstelle wird von der X_3Si -Gruppe besetzt.

Neben den Trihalogensilicium-kobalttetracarbonylen sind auch Verbindungen mit mehr als einer $Co(CO)_4$ -Gruppe existent, wie das $H_2C=C(H)Si[Co(CO)_4]_3$ 64) und das $H_2Si[Co(CO)_4]_2$. 63) Die Stabilität dieser Verbindungen

nimmt aber mit steigender Anzahl der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen ab. Eine Stabilisierung wird aber offensichtlich durch Abspaltung von CO-Gruppen sowie durch Ausbildung von Kobalt-Kobalt-Bindungen und CO-Brücken erreicht. So entsteht bei der Umsetzung von $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol bei Raumtemperatur das $(\text{CO})_7\text{Co}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit einer CO-Brücke zwischen den beiden Kobalt Atomen und einer Kobalt-Kobalt-Bindung.^{26,61)} Das $[\text{Co}_2(\text{CO})_7][\text{Co}(\text{CO})_4]\text{SiC}_6\text{H}_5$ ist auf entsprechendem Wege durch Umsetzung von $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ darstellbar.⁶¹⁾ Die Struktur dürfte der des $[\text{Co}_2(\text{CO})_7][\text{Co}(\text{CO})_4]\text{GeC}_6\text{H}_5$ entsprechen (siehe Abb. 10; A.2.5.). Das $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ ist thermisch instabil und zersetzt sich in siedendem Hexan (vergl. Gl.(9)).

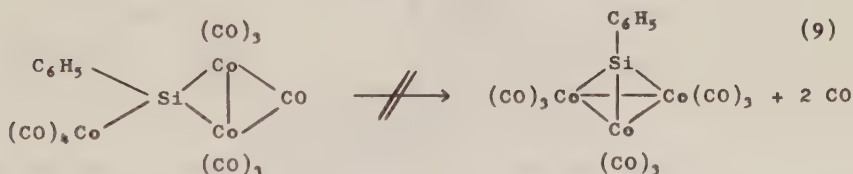
2.4. Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

Auf Grund der Tendenz der mehrkernigen Kobaltcarbonyl-Silicium-Verbindungen, sich durch Kohlenmonoxidabspaltung zu stabilisieren und Kobalt-Kobalt-Bindungen zu bilden, sollten Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen, mit dem Grundgerüst eines Co_3Si -Tetraeders, stabil sein. In Analogie zum Kohlenstoff, vom dem eine Vielzahl sehr stabiler Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen ist (vergl. A.2.2.), wäre die Existenz von Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Clustern ebenfalls zu erwarten.

Mit der Beschreibung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ durch Kettle und Kahn ⁶⁰⁾ im Jahre 1962, welches durch Umsetzung von $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem Petroläther gewonnen worden war, schien diese Erwartung bestätigt worden zu sein. Graham et al. ⁶¹⁾ gelang die Reproduktion dieser Verbindung nicht, so daß ihre Existenz unsicher erscheint. Die Existenz des $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}]_2$, welches ebenfalls von Kettle und Kahn ⁶²⁾ durch Umsetzung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem Petroläther gewonnen worden war, ist ebenfalls zweifelhaft, weil die Begründung des Strukturvorschlages für das $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}]_2$ sich wesentlich auf das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ bezieht, und weil Graham et al. ⁶¹⁾ auch diesen Silicium-Cluster nicht reproduzieren konnten. Alle in den folgenden Jahren unternommenen Anstrengungen zur Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si-R}$ führten lediglich zu Methylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Clustern des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-O-SiR}_3$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{n-Pr}, \text{Cl}$ und $\text{Co}(\text{CO})_4$, ^{25,26,65)} in denen das Silicium über Sauerstoff an den μ_3 -Kohlenstoff gebunden ist (vergl. Abb. 5, S.8). Folgende bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktionen, welche bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen zum Erfolg führen, erwiesen sich zur Darstellung von Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Clustern als unbrauchbar:

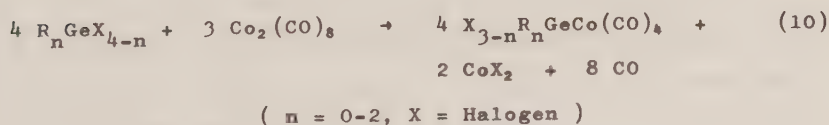
Carbonyl	Silan	LM	Produkte	Lit.;
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	SiCl_4	THF	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_3$	25)
$\text{NaCo}(\text{CO})_4$	SiCl_4	Et_2O	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_3$	25)
$\text{NaCo}(\text{CO})_4$	SiCl_4	THF	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	25)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	H_2SiPh_2	Toluol	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{Ph}_2)\text{Co}(\text{CO})_4$	26)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	H_2SiEt_2	Toluol	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{Et}_2)\text{Co}(\text{CO})_4$	26)

Auch der zur Darstellung der einzigen bisher existierenden Germylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Clusterverbindung, $(CO)_9Co_3GePh$, beschrittene Weg über eine thermische Kohlenmonoxid-Abspaltung aus $(CO)_{11}Co_3GePh$ führte bei der entsprechenden Silicium-Verbindung nicht zum Erfolg. Die nach dem folgenden Schema erwartete Reaktion findet nicht statt. Es konnte nur eine thermische Zersetzung in siedendem Hexan beobachtet werden. 61)



2.5. Tetracarbonylkobalt-Germanium-Verbindungen

Analog zu den schon beschriebenen Verbindungen des Typs $R_3C-Co(CO)_4$ und $R_3Si-Co(CO)_4$ sind auch die entsprechenden $R_3Ge-Co(CO)_4$ -Verbindungen existent. 59) Ihre Darstellung erfolgt entweder in Analogie zu Gl. (8) oder nach Gl. (10):



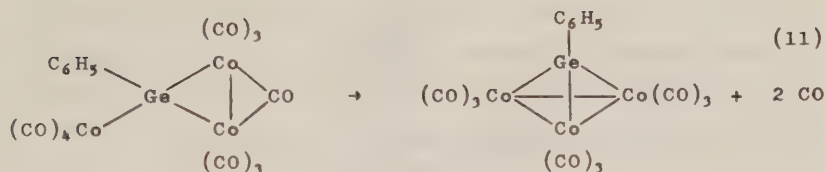
Daneben existieren Vertreter der Verbindungstypen $R_2Ge[Co(CO)_4]_2$ ⁶⁶⁾ und $RGe[Co(CO)_4]_3$ ⁶¹⁾. Der formale Ersatz einer oder beider CO-Brücken im $Co_2(CO)_8$ durch GeR_2 führt zu Komplexen wie $(CO)_7Co_2GePh_2$ ⁶⁷⁾ und $(CO)_6Co_2(GeMe_2)_2$ ⁶⁸⁾. Im $(CO)_{11}Co_3GePh$ ist eine CO-Brücke durch $Ge(Ph)Co(CO)_4$ substituiert.



Abb. 10: Struktur von $(CO)_{11}Co_3GeC_6H_5$

2.6. Germylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

Der einzige bisher bekanntgewordene "Germylidyn"-trikobalt-nonacarbonyl-Cluster konnte durch thermische CO-Abspaltung des oben zitierten $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{GePh}$ in siedendem Hexan nach Gl. (11) dargestellt werden: ⁶¹⁾



Die Charakterisierung erfolgte nach Aussage der Autoren durch das Massenspektrum und die Analysendaten, das IR-Spektrum entspricht dem des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CPh}$ mit einer Verschiebung von etwa 10 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Die thermische Stabilität ist gering, die Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln sehr groß. Nähere Angaben bzw. Daten sind nicht bekannt.

2.7. Tetracarbonylkobalt-Zinn-Verbindungen

Die erste Verbindung mit einer Kobalt-Zinn-Bindung wurde im Jahre 1957 von W. Hieber und R. Breu mit der Darstellung des $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ gefunden. ⁶⁹⁾ Ab Mitte der sechziger Jahre folgten dann eine Reihe von $\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ -Verbindungen mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J . ⁵⁹⁾

Insgesamt sind von den Zinn-Kobalt-Verbindungen der allgemeinen Formel $R_n\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_{4-n}$ mit $n = 0$ bis 3 sehr viele Beispiele bekannt, ⁶⁶⁾ sie sollen deshalb hier nicht näher aufgeführt werden. Die Struktur von $\text{XSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ -Verbindungen mit $\text{X} = \text{Cl}$ und Br ^{70,71)} wurde durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

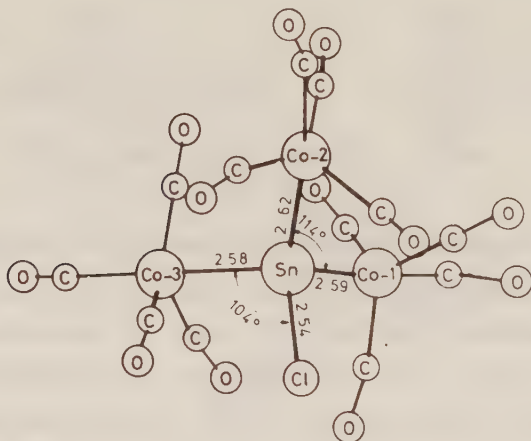


Abb. 11: Struktur von $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$,

Interessant ist dagegen die Existenz des Tetrakis-(tetracarbonylkobalt)Zinn. Es ist die einzige bisher bekannte Verbindung eines Elementes der vierten Hauptgruppe mit vier isolierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen. Die Darstellung gelang Bigorgne und Quintin ²¹⁾ aus SnCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF und kurz danach Parmore und Graham ²²⁾ aus SnCl_4 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF. Es entsteht weiterhin durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ²²⁾, $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ⁷²⁾,

$J_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ ⁷²⁾ und $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$ ⁷³⁾. Die dunkelroten Kristalle sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und schmelzen bei 140°C unter Zersetzung. Das IR-Spektrum in Cyclohexan ist eher mit der Punktgruppe C_{3v} als mit der Punktgruppe T_d vereinbar, und dem IR-Spektrum des $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ⁷⁴⁾ (C_{3v}) sehr ähnlich.

Als weitere Zinn-Kobalt-Verbindung sei das $(\text{Acac})_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_7$ erwähnt, in welchem Metall-Metall-Bindungen zwischen einem Zinn und zwei Kobalt-Atomen in Form eines Dreiecks vorliegen ^{75,76)}. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 12 dargestellt.

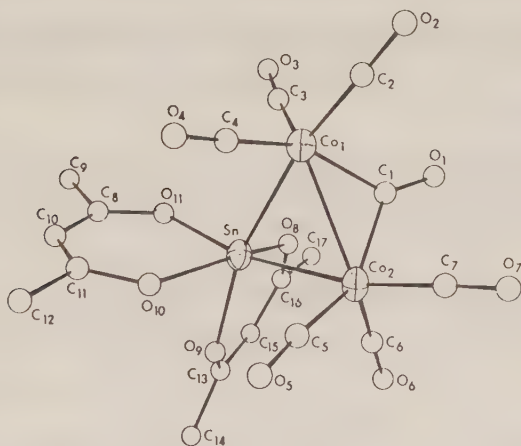


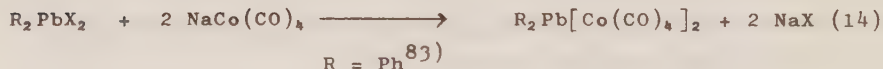
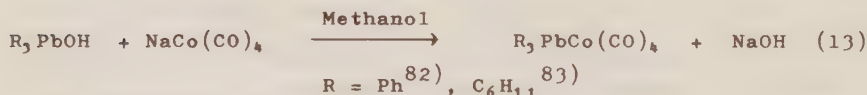
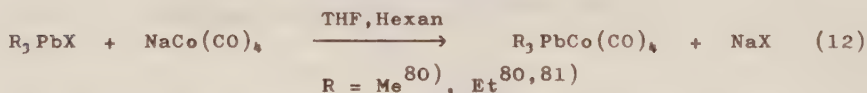
Abb. 12 : Struktur des $(\text{Acac})_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_7$

Das von Ibewke und Newland beschriebene $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Sn-C}_4\text{H}_9$ ⁷⁸⁾ konnte nicht bestätigt werden. ^{64,74)}

2.8. Tetracarbonylkobalt-Blei-Verbindungen

Die erste metallorganische Blei-Kobaltcarbonyl-Verbindung der vermuteten Formel $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wurde von W. Hieber und U. Teller bereits im Jahre 1942 veröffentlicht.⁷⁹⁾ Zu dieser Zeit bestand jedoch noch keine Vorstellung über die genaue Struktur von Metallcarbonylen sowie über die Existenz von kovalenten Metall-Metall-Bindungen. Seit 1957 wurde eine Reihe von Tetracarbonylkobalt-Blei-Verbindungen bekannt. Bis auf wenige Ausnahmen liegt das Blei vierfach koordiniert vor. Weiterhin wurden nur Verbindungen erhalten, die eine oder zwei $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen im Molekül enthalten. Im Gegensatz dazu sind die analogen Zinn-Tetracarbonylkobalt-Verbindungen vom Typ $\text{R}_n\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_{4-n}$ mit $n = 0$ bis 3 vollständig bekannt.

Die Verbindungstypen $\text{R}_3\text{PbCo}(\text{CO})_4$ und $\text{R}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ können durch folgende Reaktionen erhalten werden:

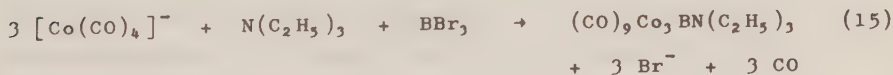


Blei-Tetracarbonylkobalt-Verbindungen, in denen das Blei nur zweifach koordiniert im Molekül vorliegt, wurden bisher nur wenige bekannt. Von Hieber und Lindner wurden 1961 das $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ beschrieben ^{84,85}), welches durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit einer wässrigen Lösung von Pb^{2+} gewonnen werden konnte.

Zu den Arbeiten über die Synthese von " $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ " ^{79,86,87}) vergleiche Abschnitt B.4..

3. Trikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen mit Elementen der III., V. und VI. Hauptgruppe

Neben den Elementen C, Si und Ge vermögen auch andere Hauptgruppenelemente mit Kobaltcarbonylen Trikobaltnonacarbonyl-Cluster zu bilden. Bei der Reaktion von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit BBr_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Benzol bei Raumtemperatur nach Gl. (15) kann das braun-schwarze, empfindliche $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ isoliert werden. ^{23,29})



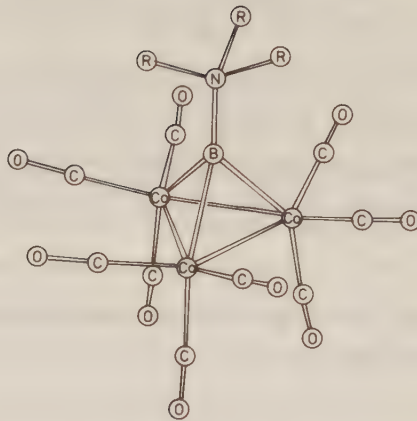
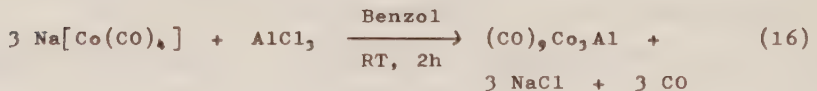


Abb. 13: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$)

Der nach Gl.(16) dargestellte Aluminium-Kobalt-Cluster, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$ ⁸⁸⁾, entspricht der Borverbindung bezüglich der Empfindlichkeit.



Im IR-Spektrum dieses "Aluminium-Clusters" treten jedoch CO-Brücken auf, was im Gegensatz zu allen bisher bekannten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ -Cluster-Verbindungen steht (E = Hauptgruppenelement). Vom Gallium ist nur ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Ga}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, mit CO-Brücken beschrieben worden. ⁸⁹⁾

Trikobalt-Cluster-Systeme mit Elementen der V. Hauptgruppe sind von den Elementen Stickstoff, Phosphor und Arsen bekannt. Der Stickstoff-Kobalt-Cluster der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CoCp})_3\text{CO}$ besteht in der NCo_3C -Grundeinheit aus

einer trigonalen Bipyramide mit Stickstoff und Kohlenstoff in den jeweiligen Pyramidenspitzen ⁹⁰⁾).

Phosphor- und Arsen-haltige Kobalt-Cluster wurden in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht. Da Phosphor und Arsen in metastabilen Modifikationen mit P_4 -bzw. As_4 -Einheiten auftreten, war es möglich, die Reihe $P_n(As_n)$ - $[Co(CO)_3]_{4-n}$ mit tetraedrischen $P_n(As_n)Co_{4-n}$ -Einheiten zu synthetisieren: $(CO)_3CoP_3$ ⁹¹⁾, $(CO)_6Co_2P_2$ ⁹²⁾, $(CO)_9Co_3P$ ⁹¹⁾, $(CO)_3CoAs_3$ ⁹³⁾, $(CO)_6Co_2As_2$ ⁹⁴⁾ und $(CO)_9Co_3As$ ⁹⁵⁾. Die $(CO)_9Co_3P$ - und $(CO)_9Co_3As$ -Cluster sind jedoch auf Grund der nucleophilen Eigenschaften des apikalen P- bzw. As-Atoms nicht stabil. In einer S_n -Reaktion bildet sich unter CO-Entwicklung das jeweilige cyclische trimere $(CO)_{24}Co_3P_3$ bzw. $(CO)_{24}Co_3As_3$ mit einem Co_3P - bzw. Co_3As -Ring. ^{91,95)}

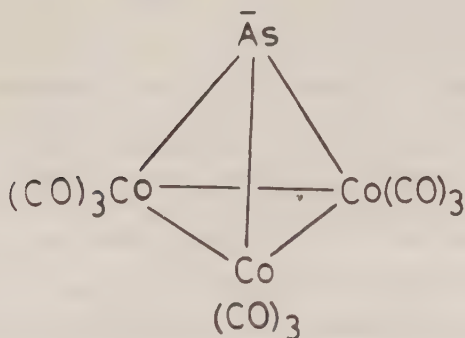


Abb. 14: Strukturvorschlag für $(CO)_9Co_3As$

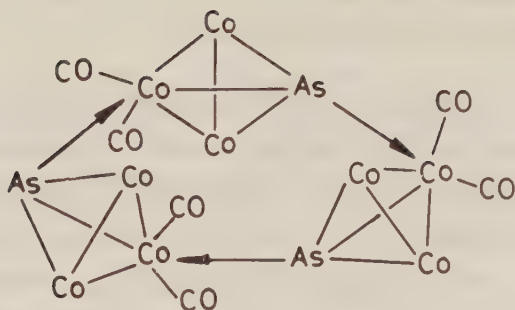


Abb. 15: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_{24}\text{Co}_9\text{As}_3$

Die Stabilisierung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}$ gelang aber kürzlich durch die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{THF}$:



Das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PFeCo}(\text{CO})_4$ läßt sich in Form lichtempfindlicher, schwarz glänzender Kristalle isolieren. Eine Analyse des IR-Spektrums ergab die Zugehörigkeit zur Punktgruppe C_{3v} .⁹¹⁾ Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ist das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PFeCo}(\text{CO})_4$ isoelektronisch (vergl. Abschnitt B.3.2.). Den Strukturvorschlag zeigt Abb. 16.

Weiterhin sind noch die Phosphor-Kobalt-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}=\text{S}$ ⁹²⁾, $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}]_4$ ⁹⁶⁾, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}-\text{R}$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁹⁷⁾ bekannt.

Chalkogen-Trikobalt-Cluster sind mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bekannt. Der Sauerstoffkomplex $\text{O}(\text{CoCp})_3\text{CO}$ ⁹⁸⁾ hat eine analoge Struktur zu dem schon zitierten Stickstoffkomplex.

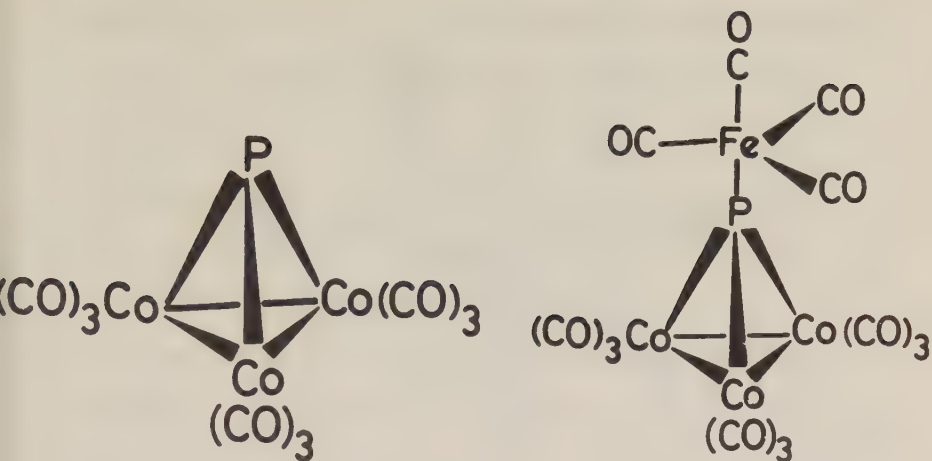


Abb. 16: Strukturvorschläge für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}$ und
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PFeCo}(\text{CO})_4$

Cluster mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur sind relativ instabil, da sie ein ungepaartes Elektron besitzen. Röntgenografische- und ESR-Untersuchungen zeigten, daß dieses Elektron in einem hauptsächlich aus d_{xy} -Atomorbitalen in der Co_3 -Ebene gebildeten, nicht entarteten antibindenden Orbital der A_2 -Symmetrie lokalisiert ist. Die dadurch geschwächte Metall-Metall-Bindung erklärt die geringere Stabilität von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) gegenüber $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeE}$.^{99,100} Bekannt sind: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}$ ^{101,102} $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SPh}$ ^{101,102}, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$ ⁹⁹, $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeSe}$ ⁹⁹, $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeS}$ ¹⁰³⁻¹⁰⁶ und $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeTe}$ ⁹⁹. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Te}$ konnte nicht dargestellt werden. Der Beweis der Strukturzugehörigkeit zu den Trikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen mit einem Co_3E -Tetraeder wurde durch Röntgenstrukturanalysen erbracht^{99,103,104,107}.



Abb. 17: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$

4. Aufgabenstellung

Von den Methyldyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen ist eine große Anzahl synthetisiert und strukturell abgesichert worden. Für die Existenz der entsprechenden Silicium- und Germanium-Homologen liegen nur unbefriedigende Hinweise in Form des umstrittenen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiC}(\text{H})=\text{CH}_2$ bzw. des kaum charakterisierten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GePh}$ vor. Ueber Zinn- und Bleihaltige Kobaltcluster liegen keinerlei Angaben vor. Lediglich der "offene" Komplex $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ war abgesichert. Entsprechende Blei-Verbindungen waren aber nicht bekannt. Die Aufgabe zu Beginn dieser Arbeit bestand nun darin, den Existenz-

beweis für Silylidyn- und Germylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Cluster zu erbringen und nachzuprüfen, ob entsprechende Zinn- und Blei-Analoga darstellbar sind. Falls Sn und Pb, was zu vermuten war, aufgrund ihrer Größe keine Tendenz zur Ausbildung von Co_3Sn - bzw. Co_3Pb -Clustern zeigen, sollte die Synthese von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Analogie zur Sn-Verbindung $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ möglich sein.

Weiterhin sollte die Frage der Reaktionsbedingungen zur Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiR}$ bzw. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiX}_2\text{R}$ aus X_3SiR und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ geklärt werden. Die Darstellung der in der Reihe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2 \cdot \text{NEt}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) fehlenden Fluorverbindung sollte aus Gründen der Vollständigkeit ebenfalls versucht werden.

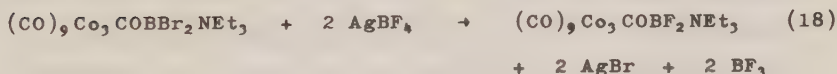
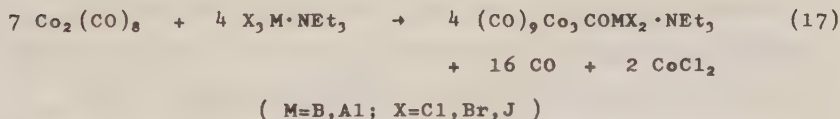
B. Darstellung der Ergebnisse

1. Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster des Typs

$(CO)_9Co_3CO-R$ mit $R = -BF_2NEt_3, -SiCl_2Me, -SiJ_2Me,$
 $-SiJ_2Ph, -SiJ_3$ und $SiJ_2Co(CO)_4$ sowie $J_2Si[OCCo_3(CO)_3]_2$

1.1. Darstellung von $(CO)_9Co_3COBF_2NEt_3$

Die Darstellung von $(CO)_9Co_3COBF_2NEt_3$ erfolgt nicht nach der sonst für entsprechende Verbindungen angewandten Methode ¹⁰⁸⁾ nach Gl. (17), sondern durch Umhalogenierung von $(CO)_9Co_3COBr_2NEt_3$ nach Gl.(18):



Die tiefdunkelbraunen, glänzenden Kristalle schmelzen im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff bei 118° C unter Zersetzung. Im Hochvakuum (Hg-Pumpe) sublimiert die Verbindung nicht. Die Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist gering.

1.2. Darstellung von $(CO)_9Co_3COSiCl_2Me, (CO)_9Co_3COSiJ_2Me$ und $(CO)_9Co_3COSiJ_2Ph$

Cl_3SiCH_3 und $NaCo(CO)_4$ setzen sich in Petroläther/Aether

(3:2) in 24-stündiger Reaktionszeit bei 25°C zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ um. Bei der Sublimation im Hochvakuum zwischen 30 und 50°C wird die Verbindung in Form von feinen, dunkelrotbraunen Kristallen erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 4%. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ zersetzt sich im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff bei einer Temperatur von 104°C. Es ist extrem luft- und hydrolyseempfindlich.

Die Umsetzung von J_3SiCH_3 mit $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther bei Raumtemperatur ergibt nach fünf Tagen Reaktionsdauer eine rotbraune Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels läßt sich durch Sublimation das kristalline dunkelrotbraune $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ erhalten. Die Ausbeute beträgt 14,8%. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ ist extrem hydrolyse- und luftempfindlich, läßt sich aber im Kühlschrank unter Stickstoff einige Wochen lagern. In der Glovebox war auf einer Analysenwaage eine ständige, nicht zu vernachlässigende Gewichtszunahme durch Zersetzung festzustellen. Obwohl die extreme Empfindlichkeit gute Analysendaten verhinderte (auch bei der Firma Bernhardt), konnte die molekulare Zusammensetzung durch ein "peak matching" des Molpeaks zweifelsfrei nachgewiesen werden (vergl. auch B.1.5.3.). Ein klarer Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt ist in einem geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff nicht zu erkennen. Bei 140°C hat sich die Substanz total zersetzt.

Die Darstellung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gelingt ganz analog durch Umsetzung von $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ mit $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther/Benzol (1:1). Das bisher unbekannte $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ wurde analog zum J_3SiCH_3 hergestellt (vergl. Abschnitt C.5.2.).

Die Reinigung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erfolgt durch Säulenchromatographie und Umkristallisation. Im Hochvakuum sublimiert die Verbindung nicht und zersetzt sich langsam ab etwa 60°C . Die Ausbeute an kristallinem, dunkelrotbraunem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ beträgt etwa 30 %, bezogen auf eingesetztes $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$. Es ist ebenfalls extrem luft- und hydrolyseempfindlich.

1.3. Die Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{SiJ}_2$

Die Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ gelingt durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ mit einer Petrolätherlösung von SiJ_4 bei 0°C . Die Reinigung erfolgt durch mehrmalige Umkristallisation bei -35°C . $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ ist wie die oben beschriebenen analogen Verbindungen sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Es bildet sich auch neben $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (siehe Abschnitt B.3.2.1.) bei der Umsetzung von SiJ_4 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol, kann aus dem Gemisch jedoch nicht rein isoliert werden.

Die Umsetzung von SiJ_4 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 40°C liefert einen weiteren Komplex dieses Typs mit der Formel $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$, ein Derivat des oben genannten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$. Die vollständige Abtrennung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$, Ausgangsprodukten, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{J}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ gelingt nicht. Dagegen konnte die Verbindung massenspektroskopisch einwandfrei nachgewiesen werden. Ausgehend vom Molpeak $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2$ -

$\text{Co}(\text{CO})_4^+$ bei $m/e = 910$ sind drei Abbaureihen zu beobachten, welche sich durch die Anzahl der Jodatome unterscheiden: $\text{J}_2\text{SiCo}_4(\text{CO})_n^+$ mit $n = 14$ bis 12 und 10 bis 1; $\text{JSiCo}_4(\text{CO})_n^+$ mit $n = 13$ bis 5 und $\text{SiCo}_4(\text{CO})_n^+$ mit $n = 14$ bis 0.

Ebenfalls nur massenspektroskopisch identifizierbar ist ein weiterer Methylidyncluster der Zusammensetzung $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{SiJ}_2$, der bei der Umsetzung von SiJ_4 mit $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ gebildet wird. Folgende Fragmente sind zu beobachten: $\text{J}_2\text{SiCo}_6(\text{CO})_n^+$ mit $n = 20$ und 11 bis 2, $\text{J}_2\text{SiCo}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n = 5$ bis 1 und $\text{SiCo}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n = 8$ bis 1. Das IR-Spektrum ist dem des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ sehr ähnlich.

1.4. IR-Spektren

In Tabelle 1 sind die ν CO-Frequenzen der dargestellten Clusterverbindungen vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ mit $\text{R} = \text{BF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, SiCl_2CH_3 , SiJ_2CH_3 , $\text{SiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und SiJ_3 zusammengestellt.

Wie für Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Komplexe mit endständigen CO-Gruppen zu erwarten ist, treten die ν CO-Absorptionen zwischen 1980 und 2120 cm^{-1} auf ²⁰⁾.

In der Regel werden vier bis fünf Banden beobachtet, wobei die fünfte Bande um 2000 cm^{-1} immer sehr schwach ist. Diese lassen sich wahrscheinlich ¹³C-Absorptionen zuordnen ⁴⁶⁾. Die Spektren wurden von einer n-Hexan-Lösung

Tabelle 1: Zusammenstellung der ν CO-Frequenzen der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ sowie einiger vergleichbarer Methylidyn-Cluster-Verbindungen

Verbindung	ν CO-Frequenzen (cm^{-1})				Lit.
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CH}$	2106,3 (m)	2057,0 (sst)	2041,5 (st)	2023,2 (schw)	a) 16)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$	2104,4 (m)	2052,0 (sst)	2038,2 (st)	2018,0 (schw)	a) 46)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_3$	2105 (schw)	2051 (sst)	2034 (st)	2015 (schw)	a) 27)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$	2106 (schw)	2056 (sst)	2042 (st)	2021,5 (schw)	a) 1979 (schw)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$	2104 (m)	2054,5 (sst)	2040 (st)	2020 (schw)	a) 1979 (schw)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2104 (m)	2054 (sst)	2040,5 (st)	2021 (schw)	a) 1980 (schw)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}$	2105,5 (m)	2057 (sst)	2042 (st)	2024 (schw)	a) 1982 (schw)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{NET}_3$	2100 (m)	2048 (sst)	2034 (sst)	2008 (st)	b) 28)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NET}_3$	2100 (m)	2047,5 (sst)	2030 (st)	2008 (schw)	a)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCL}_2\text{NET}_3$	2100 (m)	2060 (st)	2038 (sst)	2022 (st)	d) 29)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2\text{NET}_3$	2098 (m)	2048 (st)	2030 (sst)	2018 (st)	d) 29)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{NET}_3$	2100 (m)	2045 (st)	2030 (sst)	1998 (m)	d) 29)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$	2091 (m)	2076 (schw)	2038 (sst)	2026 (st) 1990 (schw)	a) 33)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COCOCH}_3$	2103 (m)	2050 (sst)	2037 (sst)	2021 (st)	c) 32)

a = n-Hexan-Lsg., b = Methylcyclohexan-Lsg., c = n-Pentan-Lsg., d = Nujol-Verreibung

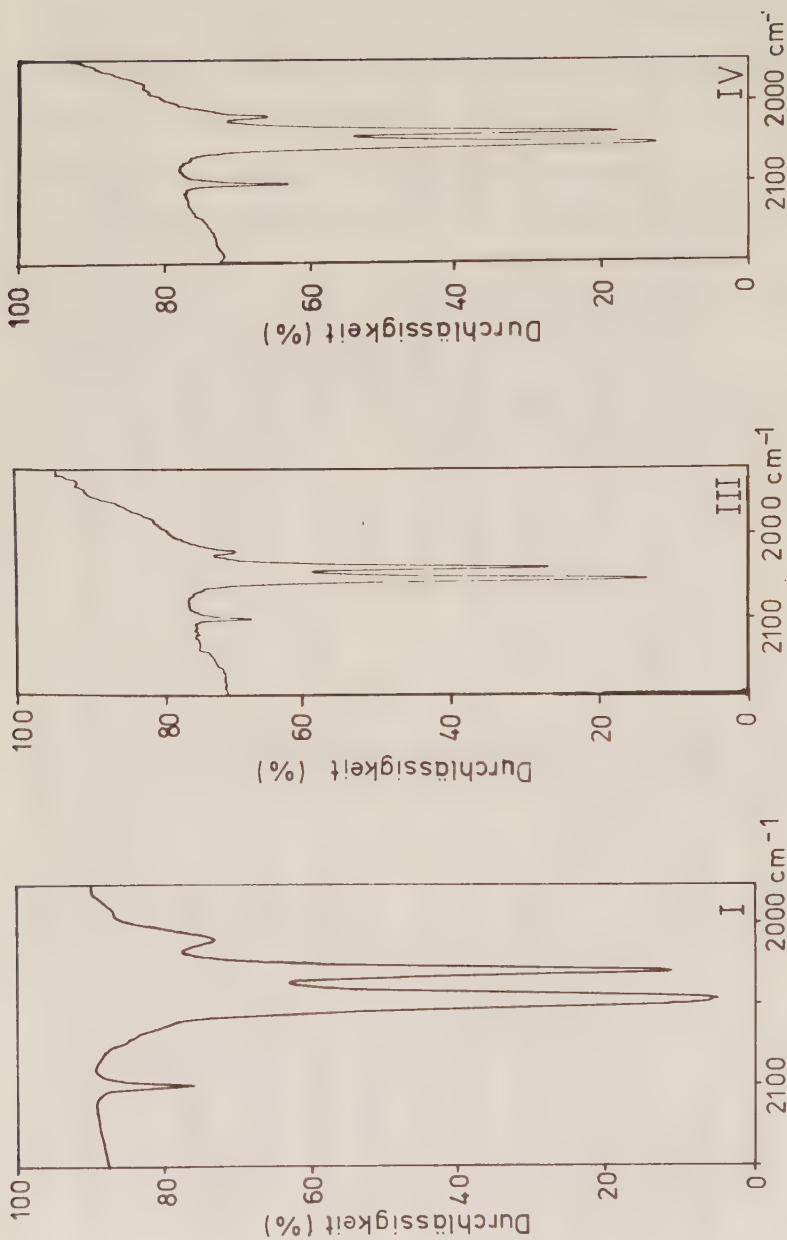


Abb. 18: IR-Spektren im ν CO-Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NEt}_3$ (I), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ (III) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (IV)

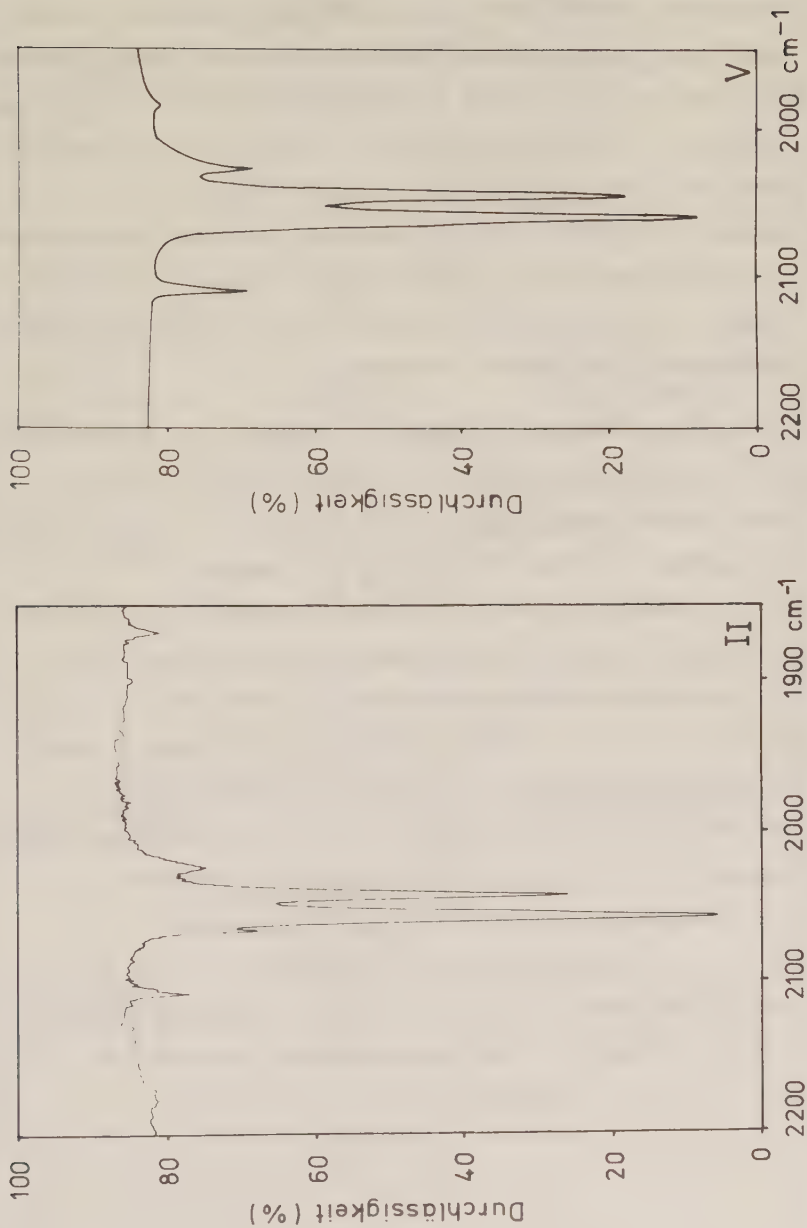


Abb. 19: IR-Spektren im νCO -Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ (II) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ (V)

der Cluster mit einem Perkin Elmer 225 IR-Gitterspektrometer aufgenommen. In den Abbildungen 18 und 19 sind die Absorptionen im ν CO-Bereich der oben aufgeführten Cluster gezeigt. Bei einem Vergleich fällt die starke Ähnlichkeit der Intensität der ν CO-Absorptionen und der Struktur der Banden insgesamt auf. Die verschiedenen Substituenten am Silicium-Liganden der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ -Verbindungen scheinen keine wesentliche Änderung in der elektronischen Struktur im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Fragment zu bewirken. Die IR-Spektren im ν CO-Bereich dieser Verbindungen sind nahezu identisch.

Unterhalb von 1980 cm^{-1} werden die Spektren von Schwingungen der Gruppierungen $-\text{BF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $-\text{OSiCl}_2\text{CH}_3$, $-\text{OSiJ}_2\text{CH}_3$, $-\text{OSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{OSiJ}_3$ sowie den ν Co-(CO) und δ Co-C-O Schwingungen zwischen 420 und 650 cm^{-1} geprägt ^{49,50,109-114}. Die vollständigen IR-Spektren (Nujolverreibung) sind in den Abbildungen 20 bis 24 wiedergegeben (Gerät: Perkin Elmer 457). Ein Unterscheidungskriterium zwischen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-R}$ bzw. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si-R}$ oder $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge-R}$ stellt die O-B(Si)-Schwingung dar, welche in der Regel zwischen 1000 und 1400 cm^{-1} auftritt. ^{24,50,114} Bei den $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E-R}$ -Clustern (E = C, Si, Ge) tritt dagegen in diesem Bereich keine entsprechende Schwingung auf (siehe Abschnitt B.3.4.). Im Gegensatz zu den ν CO-Banden wird bei den O-B(Si)-Schwingungen der Einfluß der Liganden am Bor bzw. am Silicium deutlich. Die entsprechenden Absorptionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

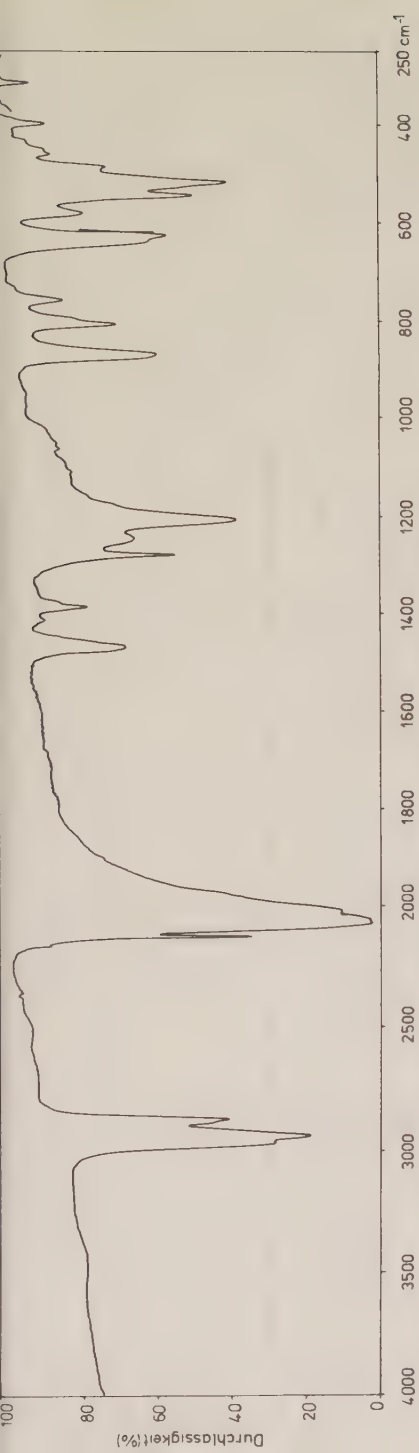


Abb. 20: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ in Nujolverreibung

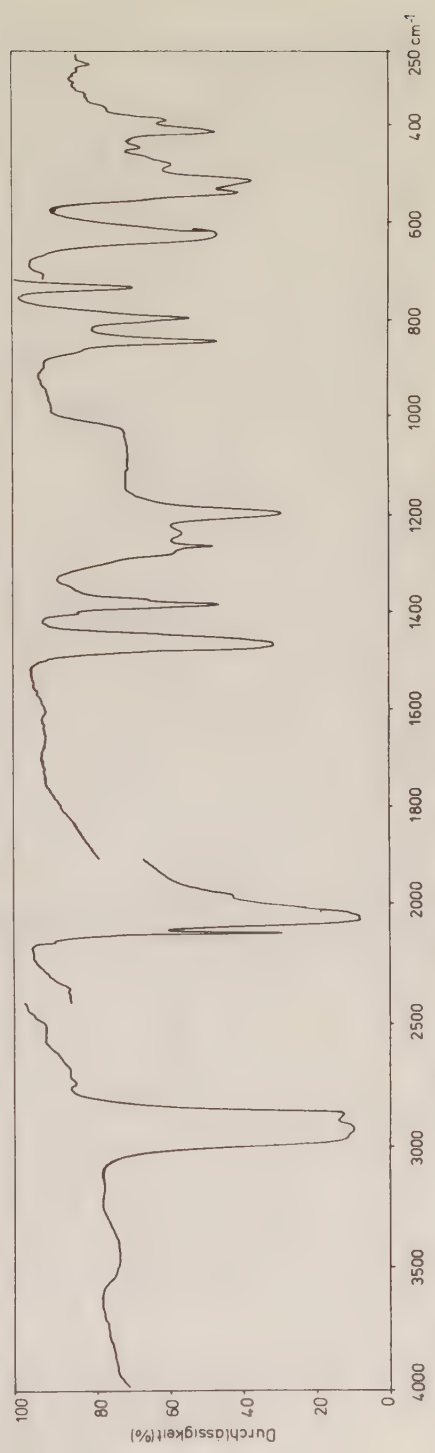


Abb. 21: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ in Nujolverreibung

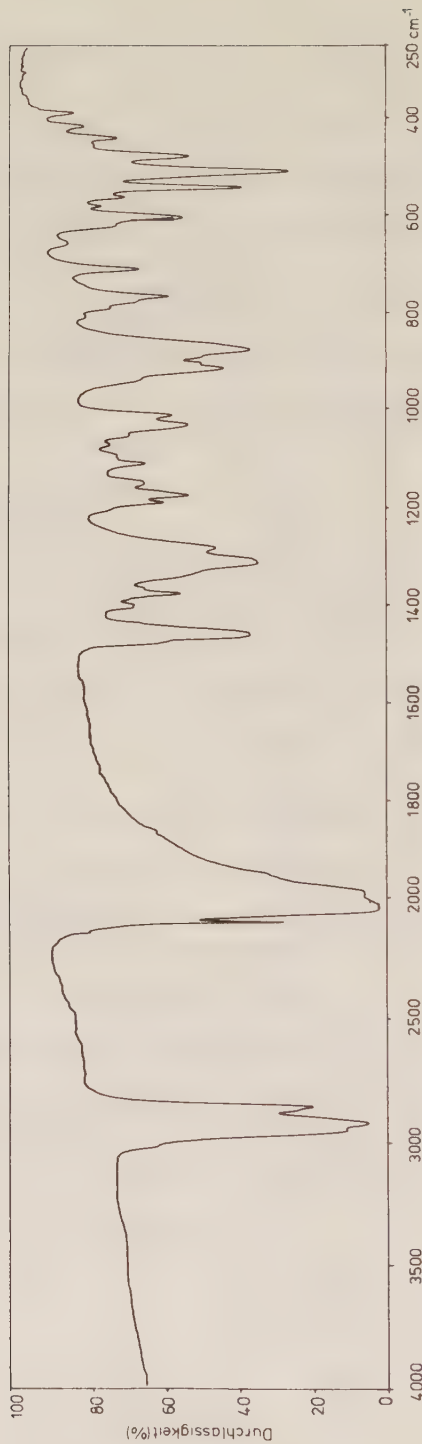


Abb. 22: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Nujolverreibung

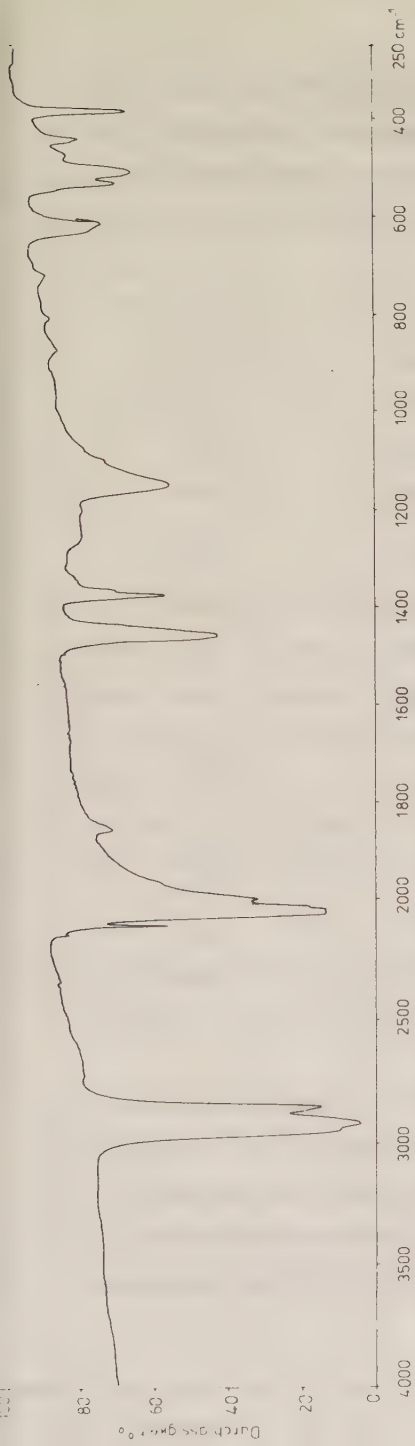


Abb. 23: IR-Spektrum von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ in Nujolverreibung

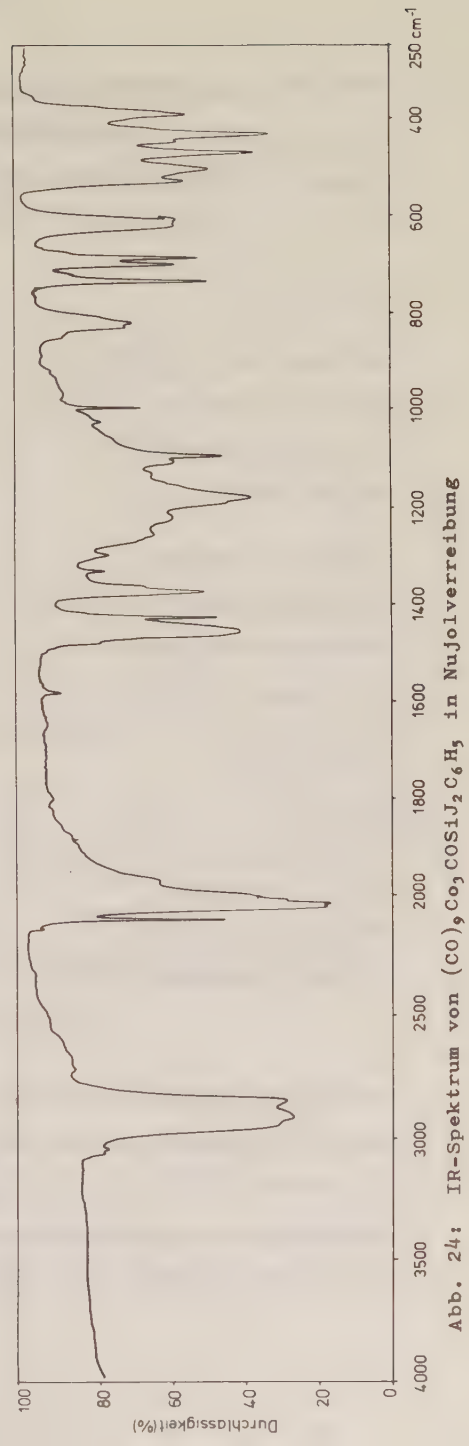


Abb. 24: IR-Spektrum von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in Nujolverreibung

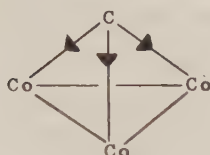
Tabelle 2: Zusammenstellung der Frequenzen der O-Si(B)- und Co₃-C-Valenzschwingungen der Cluster des Typs (CO)₉Co₃C-O-R und weiterer Methylidyncluster zum Vergleich in cm⁻¹ (Nujolverreibung)

Verbindung	ν O-Si(B)	ν Co ₃ -C sym.
(CO) ₉ Co ₃ C-O-SiCl ₂ CH ₃	1200	621
(CO) ₉ Co ₃ C-O-SiJ ₂ CH ₃	1195	623
(CO) ₉ Co ₃ C-O-SiJ ₂ C ₆ H ₅	1187	615
(CO) ₉ Co ₃ C-O-SiJ ₃	1167	620
(CO) ₉ Co ₃ C-O-BF ₂ NEt ₃	1310	610
(CO) ₉ Co ₃ C-O-BCl ₂ NEt ₃	1250	600
(CO) ₉ Co ₃ C-O-BBr ₂ NEt ₃	1246	597
(CO) ₉ Co ₃ C-O-BJ ₂ NEt ₃	1240	587
(CO) ₉ Co ₃ C-Cl		606
(CO) ₉ Co ₃ C-J		590
(CO) ₉ Co ₃ C-CH ₂ CH ₃ ⁴⁸⁾		642
(CO) ₉ Co ₃ C-CH ₂ CH ₂ CH ₃ ⁴⁸⁾		659
(CO) ₉ Co ₃ C-CH ₂ CH(CH ₃) ₂ ⁴⁸⁾		660
(CO) ₉ Co ₃ C-CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ ⁴⁸⁾		582

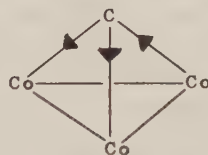
Den Clustern vom Typ (CO)₉Co₃C-R ist weiterhin noch eine aufgespaltene Bande um 600 cm⁻¹ gemeinsam.^{48,115)} Die Lage dieser Schwingung ist relativ stark vom Liganden R abhängig. Sie kann daher keine Co-CO-Valenzschwingung darstellen, da diese unterhalb von 570 cm⁻¹ auftreten und

in ihrer Lage vom Liganden R kaum beeinflußt werden.^{48,115)}

Die Aufspaltung der Bande deutet vielmehr auf eine symmetrische und eine asymmetrische $\text{Co}_3\text{-C}$ -Valenzschwingung nach folgender Skizze hin:



A_1



E

Diese Zuordnung wird dadurch gestützt, daß eine entsprechende Absorption im Bereich von 600 cm^{-1} bei den in Abschnitt B.3.4. behandelten Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ nicht erscheint. Die entsprechenden $\text{Co}_3\text{-Si}(\text{Ge})$ -Valenzschwingungen sollten bei tieferen Wellenzahlen auftreten.

Raman-Spektren konnten von diesen Verbindungen wegen der intensiven rotbraunen Farbe der Lösungen nicht aufgenommen werden.

1.5. Massenspektren von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ mit $\text{R} = \text{BF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

SiCl_2CH_3 , SiJ_2CH_3 , $\text{SiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und SiJ_3

Eine gemeinsame Eigenschaft von Metallcarbonylen und ihren Derivaten ist der kontinuierliche Abbau von CO-Gruppen unter massenspektroskopischen Bedingungen.^{51,116)} Bei den Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindungen werden in der Regel erst sämtliche CO-Gruppen abgespalten, bevor

eine weitere Fragmentierung eintritt. ^{51,52)} Selbst beim $[\text{CCo}_3(\text{CO})_9]_2$ findet diese Regel ihre Bestätigung; ⁴⁶⁾ dort geht der CO-Abbau über 18 Stufen bis zum $[\text{CCo}_3]_2^+$. Auch das in dieser Arbeit beschriebene $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ folgt dieser Regel. Als Ausnahmen sind bisher nur $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, ²⁸⁾ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ²⁴⁾ und $(\text{CO})_6\text{Co}_3[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ ⁴⁹⁾ bekannt geworden. Bei der BH_2 -Verbindung gehen CO-, H- und BH_2 -Abspaltung parallel, wobei im letzten Fall durch eine Ionen-Molekülrückreaktion die Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_3^+$ mit $n = 7-0$ entsteht. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl} \cdot \text{NEt}_3$ unterliegt ebenfalls einer parallel verlaufenden CO-, Cl- und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Abspaltung, woraus die Abbaureihen $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ mit $n = 9-0$, $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COBClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ mit $n = 9-2$ und $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$ mit $n = 9-0$ resultieren. ²⁴⁾

Die Massenspektren der Titelverbindungen wurden bei einer Energie von 70 eV und einer Temperatur der Ionenquelle von 25°C aufgenommen. Die Fragmentierungsschemata beginnen mit dem Molpeak unter stufenweiser CO-Abspaltung. Zur Registrierung des Molpeaks mußte teilweise sehr verstärkt werden, so daß mehrere Peaks mit der relativen Intensität von 100% auftraten. Die Intensitäten des Molpeaks minus einer CO-Gruppe sind dagegen in der Regel sehr hoch (vergleiche auch Abschnitt B.3.1.).

Auf die Aufzählung der einzelnen Ionen soll verzichtet werden, da ihre Anzahl zwischen 91 beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ und 545 beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ schwankt. Diese Ionen lassen

sich bis auf wenige Ausnahmen alle zuordnen! Diskutiert werden sollen dagegen Abbaureihen, durch die sich Einblicke in die Bindungsverhältnisse gewinnen lassen. Die zitierten Ionen entsprechen in den gemessenen Massen in allen Fällen den berechneten Massen. Massenangaben beziehen sich immer auf das häufigste Isotop eines Elements.

1.5.1. Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Der massereichste Peak im Spektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist der Molpeak mit 607 Masseeinheiten (berechnet 607). Für die Bor-haltigen Ionen wurde das Isotopenmuster des Bors, - entsprechende relative Intensität des Peaks vorausgesetzt, - in jedem Fall gefunden. Wie bei den bereits beschriebenen BH_2 - und BCl_2 -haltigen Co-Clustern verläuft auch beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ die CO- und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Abspaltung parallel. Daraus resultieren die Abbaureihen $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ mit $n = 9-7$ und $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COBF}_2^+$ mit $n = 8, 7, 5-0$. Wie im Massenspektrum vom $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ als Ergebnis einer Ionen-Molekülrückreaktion die Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_3^+$ auftritt, so entstehen beim Abbau der Verbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Massenspektrometer die Ionen $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CF}^+$ mit $n = 9-0$. Als entsprechendes Gegenstück der Molekülaufspaltung tritt das Ion $\text{OBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ mit sehr hoher Intensität auf. Die B-O-Bindung muß im Fall der Fluor-Verbindung also stärker sein als in allen bisher bekannten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{R}$ -Verbindungen mit $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J und $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Die hohe Bindungsenergie der neu

entstandenen C-F-Bindung mag dabei auch eine gewisse Rolle spielen. Neben der $\text{Co}_3\text{C-OB}$ -Bindungsspaltung findet aber auch im gleichen Maße die Spaltung der $\text{Co}_3\text{CO-B}$ -Bindung statt. Dies wird durch das Auftreten der Ionen $\text{BF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n = 10-0$ belegt.

1.5.2. Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$

Der massereichste Peak im Spektrum des $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ ist der Molpeak minus einer CO-Gruppe bei 542 Masseeinheiten (berechnet 542). Die Peaks der einzelnen Fragmente werden durch das Isotopenmuster des Siliciums (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) und des Chlors (^{35}Cl , ^{37}Cl) geprägt. Bei der Fragmentierung vorrangig ist die Abspaltung der CO-Gruppen. So ergibt sich die Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3^+$ mit $n = 8-0$. Die Silicium-Chlor-Bindung scheint sehr stabil zu sein, da keine Fragmente der Zusammensetzung $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiClCH}_3^+$ oder $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCH}_3^+$ auftreten. Vielmehr scheint sich die OSiCl_2 - oder $\text{OSiCl}_2\text{CH}_3$ -Gruppierung leichter unter $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CH}^+$ $n = 9-0$, $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CCl}^+$ $n = 0,1$ und $(\text{CO})_n\text{Co}_3$ $n = 7-0$ Bildung abzuspalten. Die Fragmente OSiCl_2H^+ und $\text{HOSiCl}_2\text{CH}_3^+$ werden mit hoher Intensität gefunden. Weiterhin findet bei den $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ mit kleinem n ($n = 5,2,1,0$) eine Protonenabspaltung an der Methylgruppe statt. Die Ionen $\text{Co}_3\text{SiCl}_2\text{CH}_3^+$, $\text{Co}_3\text{SiCl}_2\text{CH}_n^+$ ($n = 0-3$) und $\text{Co}_3\text{SiCl}_2^+$ können nur durch eine Umlagerung entstanden sein.

1.5.3. Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$

Das Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ ist das übersichtlichste dieser Verbindungsklasse. Es ist in Abb. 25 graphisch dargestellt. Der Molpeak des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3^+$ tritt bei 754 Masseeinheiten (berechnet 754) bei einer normalen Verstärkung (Basispeak CO^+) mit einer relativen Intensität von 10% auf. Der CO-Abbau vom Molekülion dominiert in diesem Spektrum. So treten die Fragmente $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3^+$ ($n = 9-0$) mit einer relativen Intensität zwischen 8 und 95% auf. Durch Jodabspaltung bilden sich die Ionen $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiJCH}_3^+$ mit $n = 4-2, 0$ und $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiCH}_3$ mit $n = 8, 3, 2$. Bei beiden Fragmentarten treten auch noch Protonenabspaltungen auf. Die durch Umlagerung und Abspaltung von OSiJCH_3 entstehenden Ionen $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CJ}^+$ können mit $n = 5, 3-0$ identifiziert werden. Auch das OSiJCH_3^+ , das $\text{SiJ}_2\text{CH}_3^+$ sowie das $(\text{CO})_n\text{Co}_3^+$ mit $n = 6-2, 0$ können zugeordnet werden. Schließlich tritt das $\text{Co}_3\text{SiJ}_2\text{CH}_3^+$ mit einer relativen Intensität von 28% auf.

Hochaufgelöstes Massenspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$

Ein "peak matching" des Molpeaks ergab für das Molekülion $(^{12}\text{CO})_9\text{Co}_3\ ^{12}\text{CO}^{28}\text{SiJ}_2\ ^{12}\text{CH}_3^+$ die Masse 753,563124 Masseeinheiten. Die berechnete Masse für den Molpeak beträgt 753,558070 Masseeinheiten. Damit konnte die molekulare Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigt werden.

1.5.4. Das Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Der massereichste Peak im Spektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ist der Molpeak mit 816 Masseeinheiten (berechnet 816). Vom Molpeak leitet sich auch hier wieder unter schrittweisem CO-Verlust die im Spektrum dominierende Abbaureihe ab. An Fragmenten wurden $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Ph}^+$ mit $n = 9, 8, 6-0$ gefunden. Auch in diesem Fragmentierungsschema tritt das $\text{Co}_3\text{SiJ}_2\text{Ph}^+$ -Ion mit einer relativen Intensität von etwa 30% auf. Weitere Fragmente entstehen durch die Abspaltung des Liganden vom Cluster. So ist die Abbaureihe $\text{Co}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n = 7-0$ zu identifizieren. Die ergänzenden Fragmente SiJ_nPh^+ mit $n = 2-0$ und SiJ_n^+ mit $n = 2-0$ treten ebenfalls auf. Weiterhin entsteht aus dem $\text{SiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden eine Vielzahl von Fragmenten niederer Masse durch Abspaltung von Protonen und C_nH_m -Bruchstücken.

1.5.5. Das Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$

Als massereichster Peak im Spektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ findet sich der Molpeak bei $m/e = 866$ (berechnet 866). Für die Silicium-haltigen Ionen wurde das Isotopenmuster des Siliciums - entsprechende relative Intensität der Peaks vorausgesetzt - in jedem Fall gefunden. Das Fragmentierungsschema des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ folgt nicht den $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{NET}_3$ -Clustern

mit $X = H, F, Cl$. Vielmehr werden erst alle CO-Gruppen abgespalten, bevor eine Si-J-Bindungsspaltung stattfindet. Daraus resultiert auch die Abbaureihe $(CO)_nCo_3COSiJ_3^+$ mit $n = 9-0$. Die Ionen $(CO)Co_3COSiJ_2^+$, $Co_3COSiJ_2^+$ und Co_3COSiJ^+ werden nur mit sehr geringer Intensität beobachtet. Eine Parallele zu den Bor-haltigen Clustern ergibt sich nur aus dem Auftreten der Abbaureihe $(CO)_nCo_3CJ^+$ mit $n = 9-2$ und 0. Auch hier muß eine Ionen-Molekülrückreaktion stattgefunden haben. Das korrespondierende Fragment $OSiJ_n^+$ mit $n = 3-1$ wird aber nicht beobachtet. Die Entstehung der Ionen bei m/e 586 und 459, für welche die Formeln $Co_3SiJ_3^+$ und $Co_3SiJ_2^+$ zutreffen, ist unklar.

1.6. 1H -NMR-Spektren

1.6.1. 1H -NMR-Spektrum von $(CO)_9Co_3COBF_2N(C_2H_5)_3$

Das in der Titelverbindung koordinativ gebundene Triäthylamin sollte gegenüber dem freien Zustand keine wesentliche Änderung seiner 1H -Signale zeigen. In benzolischer Lösung wurde für die Methylengruppe des Triäthylamins ein Quartett bei 2,5 ppm und für die Methylgruppe ein Triplett bei 1,1 ppm gefunden. Die Literaturwerte in nicht-aromatischen Lösungsmitteln betragen 2,42 ppm bzw. 0,98 ppm.¹⁷⁷⁾ Somit ist der Lösungsmittelleffekt durch das Benzol gering.¹¹⁸⁾

Die Spektren wurden in benzolischer Lösung aufgenommen, wobei das Benzol gleichzeitig als interner Standart diente. Die ermittelten Verschiebungen wurden auf TMS als Standart umgerechnet. Folgende Verschiebungen (in ppm) wurden ermittelt; gleichzeitig werden einige Vergleichsverbindungen angegeben:

Tabelle 3: ^1H -NMR Daten von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Verbindungen

Verbindung	CH_3 -Gruppe (ppm)	CH_2 -Gruppe (ppm)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	0,82	2,40
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	0,8	2,6
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	0,9	2,5
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	1,0	2,7

1.6.2. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ mit
 $\text{R} = \text{SiCl}_2\text{CH}_3$, SiJ_2CH_3 und $\text{SiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Die Protonenresonanzspektren der Titelverbindungen wurden in Benzol oder Hexadeuterobenzol (99% ig) mit einem Varian T 60 aufgenommen. Der Benzolpeak diente dabei gleichzeitig als interner Standart. Da die Lage der Signale, besonders bei den Phenylprotonen, konzentrationsabhängig ist, wurden bei Raumtemperatur konzentrierte Lösungen zur Messung hergestellt. Für die Jod-haltigen Komplexe wurden keine halogenhaltigen Lösungsmittel benutzt, da ein Halogenaustausch am Silicium-Liganden des Clusters nicht auszuschließen ist.

In Tabelle 4 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen, umgerechnet auf TMS, in ppm angegeben.

Tabelle 4: ^1H -NMR Daten von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiX}_2\text{R}$ - und vergleichbaren Verbindungen in ppm

Verbindung	chemische Verschiebung (ppm)	LM	Lit.:
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$	0,51 (Singulett, scharf)	a)	
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$	1,27 (Singulett, scharf)	a)	
J_3SiCH_3	2,01 (Singulett, scharf)	a)	
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$	7,06 (3 H), 7,76 (2 H, breit)	b)	
$\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	7,04 (3 H), 7,76 (2 H, breit)	b)	
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	0,41	c)	119)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	0,37	c)	119)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,20 (CH_3), 3,82 (CH_2)	d)	120)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	1,35 (CH_3), 5,15 (CH)	d)	121)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$	1,42 (CH_3), 3,07 (CH_2)	d)	121)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	0,67 (CH_3), 7,3-7,8 (C_6H_5)	d)	119)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	7,17	d)	121)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}(\text{O})\text{OSC}_6\text{H}_5$	7,53	d)	121)

Lösungsmittel (LM): a) C_6H_6 , b) C_6D_6 , c) CDCl_3 , d) CCl_4

1.7. Strukturvorschläge für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R-Cluster-Verbindungen}$

Röntgenstrukturanalysen liegen für die Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁸⁾, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ³⁰⁾ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ³¹⁾ vor. (vergl. auch Abb. 6 Abschnitt A.2.2.). Die Strukturdaten des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dürften bis auf den B-F-Abstand mit den oben genannten Verbindungen weitgehend übereinstimmen. Auch die Si-haltigen Verbindungen

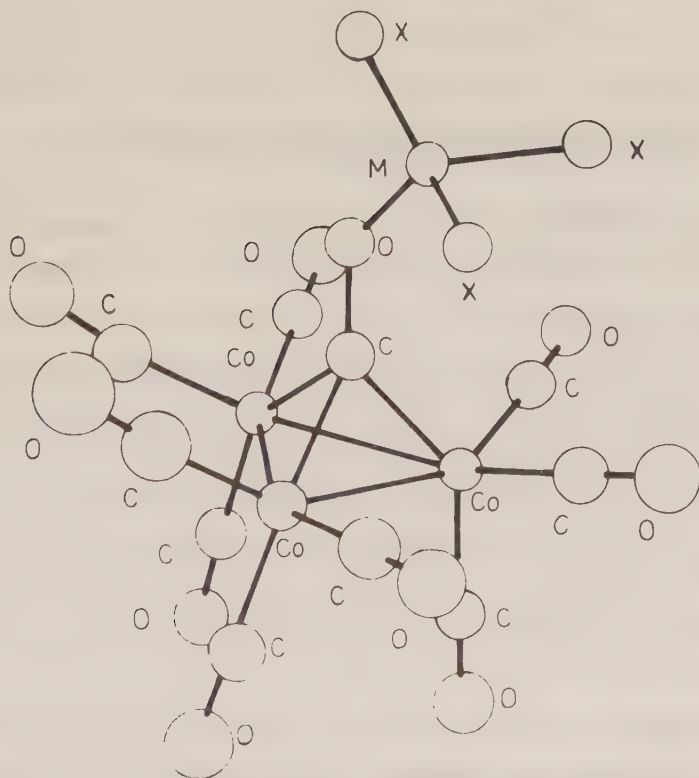


Abb. 26: Strukturvorschläge für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_3$ -Cluster-Verbindungen mit a) $\text{MX}_3 = \text{BF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und b) $\text{M} = \text{Si}$, $\text{X}_3 = \text{Cl}_2\text{CH}_3$, J_2CH_3 , $\text{J}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und J_3 .

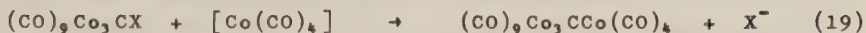
haben wahrscheinlich im Prinzip die gleiche Struktur wie die Bor-haltigen Komplexe, da das Bor genauso wie das Silicium vierfach koordiniert ist. Die IR-Spektren stimmen, was die Banden der Cluster-Grundstruktur betrifft, ebenfalls überein. So sind neben den sehr ähnlichen ν CO-Spektren auch die den O-B-Valenzschwingungen entsprechenden O-Si-Valenzschwingungen und die Co_3 -C-Valenzschwingungen vorhanden. Deshalb wird die in Abb. 26 wiedergegebene Struktur vorgeschlagen.

2. Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCo}(\text{CO})_4$

In Abweichung des chronologischen Fortgangs der präparativen Arbeiten werden im folgenden Versuche zur Synthese des Methylidynclusters $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCo}(\text{CO})_4$ beschrieben. Dies geschieht deshalb, weil die erfolgreiche Synthese der entsprechenden Silylidyn- und Germylidyncluster, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$, (vergl. Abschnitt B.3.2. und B.3.3.) die Frage nach der Existenz der homologen Kohlenstoffverbindung aufwarf. Aus systematischen Erwägungen erscheint es sinnvoll, die Elemente der IV. Hauptgruppe in der Reihe vom Kohlenstoff zum Blei zu besprechen.

Zur Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Co}(\text{CO})_4$ standen grundsätzlich zwei Synthesewege zur Auswahl: die Umsetzung von CX_4 mit

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CX}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.



Aus Gründen der größeren Reaktivität wurde anstelle von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ das ebenfalls später beschriebene $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ verwendet (vergl. Abschnitt B.4.). Die Umsetzung von CCl_4 mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Petroläther führte jedoch nur zum $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$. Die Substitution des vierten Cl-Atoms gelang nicht. Weder die Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ mit weiteren $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in siedendem Diäthyläther noch die Reaktion von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Petroläther bei Zimmertemperatur oder in Toluol bei 60°C ergab den gewünschten Komplex. Im letzteren Fall findet zwar eine Umsetzung unter Abscheidung von PbJ_2 statt, isolieren läßt sich aber nicht $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCo}(\text{CO})_4$, sondern nur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Neben den bekannten Reaktionen von CCl_4 bzw. CJ_4 ¹²²⁾ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, die zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ bzw. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ führen, war es auch nicht möglich, durch Umsetzung von CJ_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Co}(\text{CO})_4$ zu synthetisieren. Die Umsetzung führt sowohl bei 0°C als auch bei 50°C zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$. Auch die Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Methylenchlorid bei 0°C führt nicht zum Ziel. In Diäthyläther findet bei 0°C zwischen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ eine Reaktion statt unter Abscheidung von NaJ . Es läßt sich jedoch nicht der gewünschte Methylidyncluster isolieren, vielmehr erhält man eine Substanz,

die im IR-Spektrum CO-Banden bei 1620, etwa 1800 und 1980 cm^{-1} zeigt. Das IR-Spektrum ist dem des $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_2]\text{Li}$ ähnlich ¹²³). Die Umsetzung von $\text{AgCo}(\text{CO})_4$ mit $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{CJ}$ in Petroläther führt zwar zur AgJ-Abscheidung, ein $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{CCo}(\text{CO})_4$ -Komplex kann jedoch nicht isoliert werden.

Alle diese Umsetzungen lassen den Schluß zu, daß eine Verbindung der Art des $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{C-Co}(\text{CO})_4$ nicht stabil ist. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden wird, sind entsprechende Si- und Ge-Komplexe stabil, während Zinn und Blei bereits die Clusterbildung verhindern. Diese später noch im einzelnen zu besprechenden Befunde lassen vermuten, daß das Cluster-Kohlenstoffatom zu klein ist, um eine vierte Kobaltcarbonylgruppe genügend fest zu binden.

3. Kobalt-Silicium-Verbindungen

3.1. Das Trijodsilyl-tetracarbonylkobalt

$\text{I}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ konnte erstmals bei der Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ aus SiI_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (vergl. B.3.2.) als Zwischenprodukt isoliert und charakterisiert werden. Wie die schon bekannten Verbindungen $\text{F}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ¹²⁴) und $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ¹²⁴) kann es als Derivat des Kobalt-tetracarbonylwasserstoffs aufgefaßt werden. Da bei der

obigen Umsetzung das $J_2SiCo(CO)_4$ nur in Spuren entsteht, ist diese Methode zur Darstellung nicht geeignet.

3.1.1. Darstellung von $J_2SiCo(CO)_4$

Eine brauchbare Methode zur Darstellung von $J_2SiCo(CO)_4$ wurde in der Umsetzung von SiJ_4 , gelöst in Benzol, mit $NaCo(CO)_4$, gelöst in Diäthyläther, gefunden. Da die Reaktion aber nicht einheitlich verläuft, erhält man ein Gemisch von $J_{4-n}Si[Co(CO)_4]_n$ mit $n = 0-3$, wobei $J_2SiCo(CO)_4$ neben SiJ_4 das Hauptprodukt darstellt. Durch Sublimation unter schonenden Bedingungen lassen sich hellgelbe bis bernsteinfarbene Kristalle von $J_2SiCo(CO)_4$ neben farblosen SiJ_4 -Kristallen erhalten. Die Trennung erfolgt durch Kristallauslese unter dem Mikroskop. $J_2SiCo(CO)_4$ zersetzt sich an der Luft innerhalb von wenigen Minuten, unter Stickstoff und Lichtausschluß ist es bei $0^\circ C$ einige Monate haltbar. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich aber auch unter Stickstoff nach einigen Wochen.

3.1.2. IR-Spektrum

Die IR-Spektren von $R_3ECo(CO)_4$ -Verbindungen mit $R =$ Halogen oder Alkyl und $E = C, Si, Ge, Sn$ und Pb sind in der Literatur schon ausführlich von vielen Autoren beschrieben und diskutiert worden¹²⁵⁾. In Analogie zu den schon be-

kannten Verbindungen $F_3SiCo(CO)_4$ ¹²⁴⁾ und $Cl_3SiCo(CO)_4$ ¹²⁴⁾ sollte auch $J_3SiCo(CO)_4$ der Punktgruppe C_{3v} angehören.

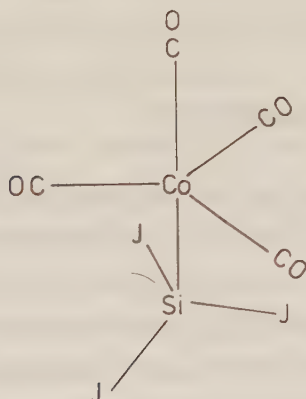


Abb. 27: Geometrische Konfiguration der Punktgruppe C_{3v}

Danach besitzt das Kobalt trigonal-bipyramidale Umgebung mit drei äquatorialen und einer axialen CO-Gruppe. Der Ligand $-SiJ_3$ befindet sich in axialer Stellung. Diese Anordnung hat drei ν CO-Frequenzen zur Folge, die nach Abb. 28 den Schwingungstypen $A_1(\ddot{a}q)$, $A_1(ax)$ und E zuzuordnen sind.

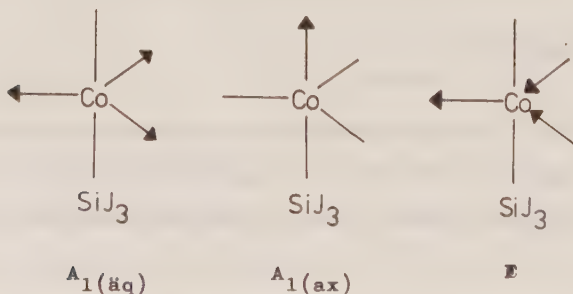


Abb. 28: Schwingungstypen der Punktgruppe C_{3v}

Diese Schwingungen werden in Uebereinstimmung mit der Theorie auch beobachtet.

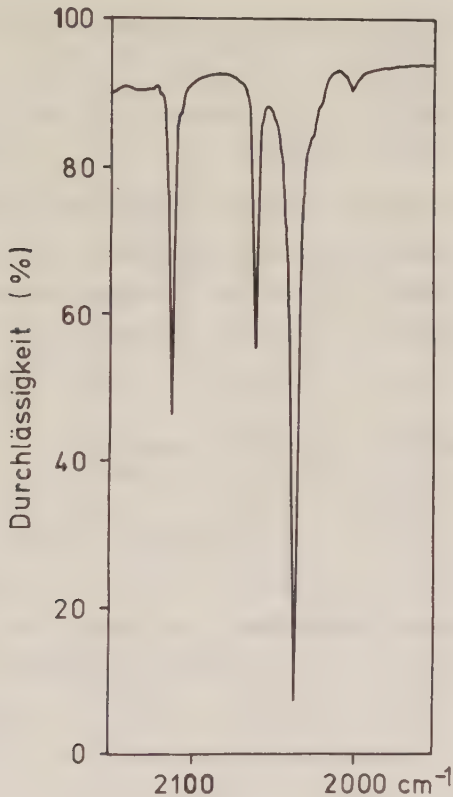


Abb. 29: Das ν CO-Spektrum von $\text{J}_2\text{SiCo(CO)}_4$ (n-Hexan Lösung)

Nach O. Kahn und M. Bigorgne⁸⁰⁾ wird die Bande bei $2113,5 \text{ cm}^{-1}$ der $A_1(\text{äq})$, die Bande bei $2061,5 \text{ cm}^{-1}$ der $A_1(\text{ax})$ und die Bande bei $2038,5 \text{ cm}^{-1}$ dem E-Schwingungstyp zugeordnet. Das ν CO-Spektrum wurde in einer n-Hexan Lösung mit dem Perkin Elmer 225 IR-Gitter-Spektrophotometer aufgenommen. Die

Tabelle 5: Die ν CO-Frequenzen einiger Verbindungen des
Typs $R_3ECo(CO)_4$ (cm^{-1})

<u>R_3E</u>	<u>$A_1(\ddot{a}g)$</u>	<u>$A_1(ax)$</u>	<u>E</u>	<u>Literatur:</u>
F_3C	2135	2075	2052	127, 131)
Me_3C	2104	≈ 2033	2015	80)
F_3Si	2128	2073	2049	132)
Cl_3Si	2118	2066	2039	128)
J_3Si	2113,5	2061,5	2038,5	
H_3Si	2105	2050	2025	63)
Me_3Si	2100	2041	2009	132)
$(MeO)_3Si$	2099,9	2035,9	2005,5	80)
Ph_3Si	2092,8	2031,2	2003,2	81)
Et_3Si	2088,7	2025,0	1994,5	81)
Cl_3Ge	2116	2062	2044	133)
J_3Ge	2113	2062	2042	134)
Cl_3Sn	2121	2069	2048	132)
J_3Sn	2109	2058	2037	22)

schwache Bande bei 2001 cm^{-1} dürfte einer ^{13}CO -Schwingung zuzuordnen sein.

Zum Vergleich sind in Tabelle 5 die $\nu\text{ CO}$ -Frequenzen einiger $\text{R}_3\text{ECo}(\text{CO})_4$ -Verbindungen aufgeführt. Die Lage der $\nu\text{ CO}$ -Schwingungen hängt von zwei Komponenten ab, erstens von der Art des Atoms E (E = C, Si, Ge, Sn) und zweitens von den Liganden R. Bei gleichem E lassen sich die Donor- bzw. Acceptor-Eigenschaften von R sehr gut abschätzen. So sinkt zum Beispiel die $A_1(\ddot{a}q)$ -Schwingung vom $\text{F}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (2128 cm^{-1}) zum $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ($2088,7\text{ cm}^{-1}$) um 39 Wellenzahlen ab (vergleiche auch ¹²⁶).

Neben den $\nu\text{ Co}$ -Schwingungen im Bereich von 2000 cm^{-1} treten beim $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ nur noch Schwingungen unterhalb von 600 cm^{-1} auf (Abb. 30). Der Bereich von 600 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} wurde mit einer Nujolverreibung der Substanz zwischen CsJ-Platten vermessen. Die ermittelten Schwingungsfrequenzen werden in Tabelle 6 aufgeführt (unkorrigiert). Gleichzeitig werden Zuordnungshinweise gegeben, welche aus dem Vergleich mit Literaturdaten von $\text{X}_3\text{ECo}(\text{CO})_4$ -Verbindungen mit X = F ¹²⁷), Cl ^{80,128,127,129,130}), Br ¹³⁰), J ¹³⁰), H ^{63,127}), OMe ⁸⁰), Ph ⁸⁰), Me ¹²⁹) und Et ⁸⁰) sowie M = Si ^{80,63,127-130}), Ge ^{80,128-130}) und Sn ^{80,128-130}) ermittelt wurden.

Tabelle 6: Die IR-Absorptionen von $J_3SiCo(CO)_4$ zwischen 600 cm^{-1} und 250 cm^{-1} mit Zuordnungshinweisen (unkorrigiert)

Schwingungsfrequenz (cm^{-1})	Zuordnungshinweis
545 (sst)	δ Co-C-O
497 (m)	δ Co-C-O
475 (m)	ν Co-C
438 (schw)	ν Co-C
407 (schw)	ν Co-C
380 (st)	ν Si-J
366 (m)	δ Co-C-O

Die ν Si-J-Schwingung im $J_3SiCo(CO)_4$ bei 380 cm^{-1} ist gegenüber SiJ_4 (403 cm^{-1}) um 23 cm^{-1} abgesunken, das heißt, die Si-J-Bindung im $J_3SiCo(CO)_4$ ist gegenüber SiJ_4 etwas schwächer. Dies kann nur durch eine stärkere Si-Co-Bindung mit zusätzlichen $d_{\pi Co}-\sigma_{Si}^*$ -Bindungsanteilen, wie von Cotton ¹³⁵⁾ vorgeschlagen wurde, erklärt werden. G.C.v.d.Berg ¹²⁷⁾ hat eine Reihe von $R_3ECO(CO)_4$ -Verbindungen mit $R = H, F, Cl, Br$ und J und $E = C, Si, Ge$ und Sn auf diesen Effekt hin untersucht. Danach hängt eine zusätzliche $\pi-\sigma^*$ -Bindung auch vom Liganden R ab, wobei der Effekt einer solchen zusätzlichen Bindung in der Reihe $F > Cl, H > Br > J$ abnimmt.

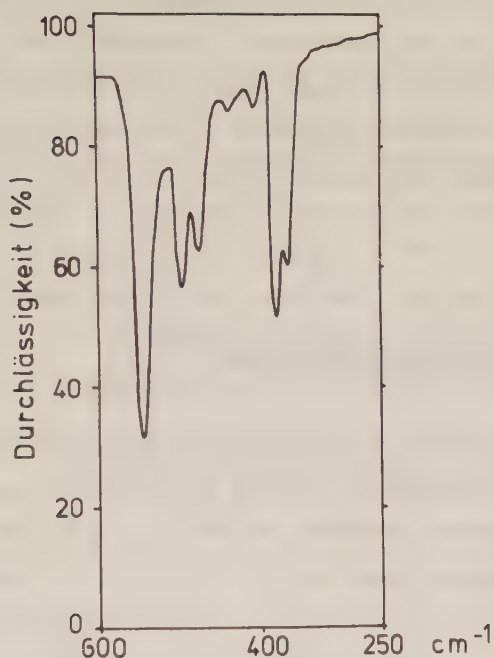


Abb. 30: Das IR-Spektrum von $J_3SiCo(CO)_4$ im Bereich von 600 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} (Nujolverreibung)

3.1.3. Massenspektren

Vom Trijodsilyl-tetracarbonylkobalt wurden a) ein Massenspektrum mit einer üblichen Ionenquelle (70 eV, 20°C) zur Aufzeichnung des Fragmentierungsschemas, b) ein hochaufgelöstes Massenspektrum (peak matching) und c) ein Massenspektrum mit Hilfe der Feldionisationsmethode aufgenommen. Der Molpeak kann nur mit Hilfe der letzteren Methode ge-

funden werden, sonst entspricht dem massereichsten registrierbaren Peak das Ion $J_3SiCo(CO)_3^+$. Dieses Verhalten, nachdem unter den üblichen Bedingungen nur der Molpeak minus einer CO-Gruppe beobachtet werden kann, ist ebenfalls von den Kobaltcarbonylverbindungen $(CH_3)_3SnCo(CO)_4$ und $RSn[Co(CO)_4]_3$ bekannt ⁷⁴⁾.

3.1.3.1. Feldionisationsmethode

Bei der Durchführung eines Massenspektrums mit Hilfe der Feldionisationsmethode wird in der Regel nur der Molpeak einer Verbindung gemessen. Im Fall des $J_3SiCo(CO)_4$ treten folgende Signale auf:

m/e	relative Intensität	Ionen
524	3,6 %	$J_3SiCo(CO)_2^+$
552	100,0 %	$J_3SiCo(CO)_3^+$
580	8,2 %	$J_3SiCo(CO)_4^+$

Die Masse der einzelnen Ionen ist jeweils auf das Isotop ^{28}Si bezogen.

Neben dem Molpeak, dessen ermittelte Masse mit der theoretischen Masse von 580 Masseeinheiten genau übereinstimmt, ist das Auftreten des M-1 CO-Peaks bemerkenswert, zumal dieser eine zwölfmal höhere Intensität als der Molpeak aufweist.

3.1.3.2. Hochaufgelöstes Massenspektrum

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum wurde mit Hilfe des Varian MAT 711 aufgenommen. Der höchste auftretende Peak bei 552 Masseinheiten, welcher dem $J_3SiCo(CO)_3^+$ -Ion entspricht, wurde einschließlich der weiteren Silicium-Isotopen-Peaks mit Hilfe der Eichsubstanz Perfluorkerosin (PFK) genau vermessen. Der Molpeak konnte nicht ermittelt werden. Das Spektrum wurde bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV bei 20°C aufgenommen. Folgende Massen wurden ermittelt:

Ion	$J_3^{28}SiCo(CO)_3^+$	$J_3^{29}SiCo(CO)_3^+$	$J_3^{30}SiCo(CO)_3^+$
rel. Intens. %	42,7	3,8	1,9
gemessene Masse	551,6073	552,6085	553,6059
theoretische Masse	551,6079	552,6075	553,6047
Differenz	0,0006	0,0010	0,0012

Mit Hilfe eines geeigneten Rechenprogramms (Varian: Keyword Operating System; Rechner: Spectro System 100) wurden die angegebenen Ionen als einzig mögliche Elementkombinationen der gemessenen Massen bestätigt. Der zunehmende Meßfehler bei der Massemessung vom $J_3^{28}SiCo(CO)_3^+$ bis zum $J_3^{30}SiCo(CO)_3^+$ kann durch die stark abfallende relative Intensität bedingt sein.

3.1.3.3. Fragmentierungsschema des EI-Massenspektrums

Das massenspektroskopische Fragmentierungsschema von $J_3SiCo(CO)_4$ wurde mit Hilfe des Varian MAT 711 (70 eV; 200°C) nach der Ionisierung durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) aufgenommen. Zugeordnet wurden alle Ionen mit $m/e \geq 1,5\%$. Der Molpeak konnte bei dieser Messung nicht ermittelt werden. Die Silicium enthaltenden Molekülfragmente konnten jeweils mit Hilfe des Silicium-Isotopenmusters identifiziert werden ($^{28}Si / ^{29}Si / ^{30}Si$; wie 92 / 4,5 / 3,5). Die berechneten Massen entsprechen in allen Fällen den beobachteten Massen.

Tabelle 7: Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von $J_3SiCo(CO)_4$

<u>m/e</u>	<u>relative Intensität (%)</u>	<u>Molekülfragment</u>
551,6	42,7	$J_3SiCo(CO)_3^+$
523,7	93,7	$J_3SiCo(CO)_2^+$
495,5	28,1	$J_3SiCo(CO)^+$
467,6	33,7	J_3SiCo^+
408,7	2,2	SiJ_3^+
368,7	2,3	$J_2SiCoCO^+$
340,7	22,0	J_2SiCo^+
312,7	1,2	CoJ_2^+
281,8	2,5	SiJ_2^+
253,8	0,6	J_2^+

Fortsetzung von Tabelle 7:

<u>m/e</u>	<u>relative Intensität (%)</u>	<u>Molekülfragment</u>
241,8	0,9	JCo(CO) ₂ ⁺ , JSiCoCO ⁺ *
213,8	12,5	JSiCo ⁺
185,8	8,8	JCo ⁺
154,8	65,5	SiJ ⁺
142,8	2,2	Co(CO) ₃ ⁺ , SiCo(CO) ₂ ⁺ *
130,9	2,0	?
127,8	8,5	HJ ⁺
126,8	12,3	J ⁺
118,9	1,5	?
114,8	8,5	Co(CO) ₂ ⁺ , SiCoCO ⁺ *
86,6	19,4	SiCo ⁺ (12,1%), Co(CO) ⁺ (7,3%)**
68,4	7,4	?
58,7	16,4	Co ⁺
56,9	1,8	?
32,0	6,9	O ₂ ⁺
28,1	51,9	CO ⁺

* Die Existenz und relative Intensität dieser Ionen ist nicht sicher, da das Si-Isotopenmuster wegen der zu kleinen relativen Intensität nicht registriert wurde.

** Die relative Intensität dieser beiden Molekülfragmente wurde aus den Meßdaten aufgrund der bekannten natürlichen Isotopenverteilung von ²⁹Si und ¹³C berechnet.

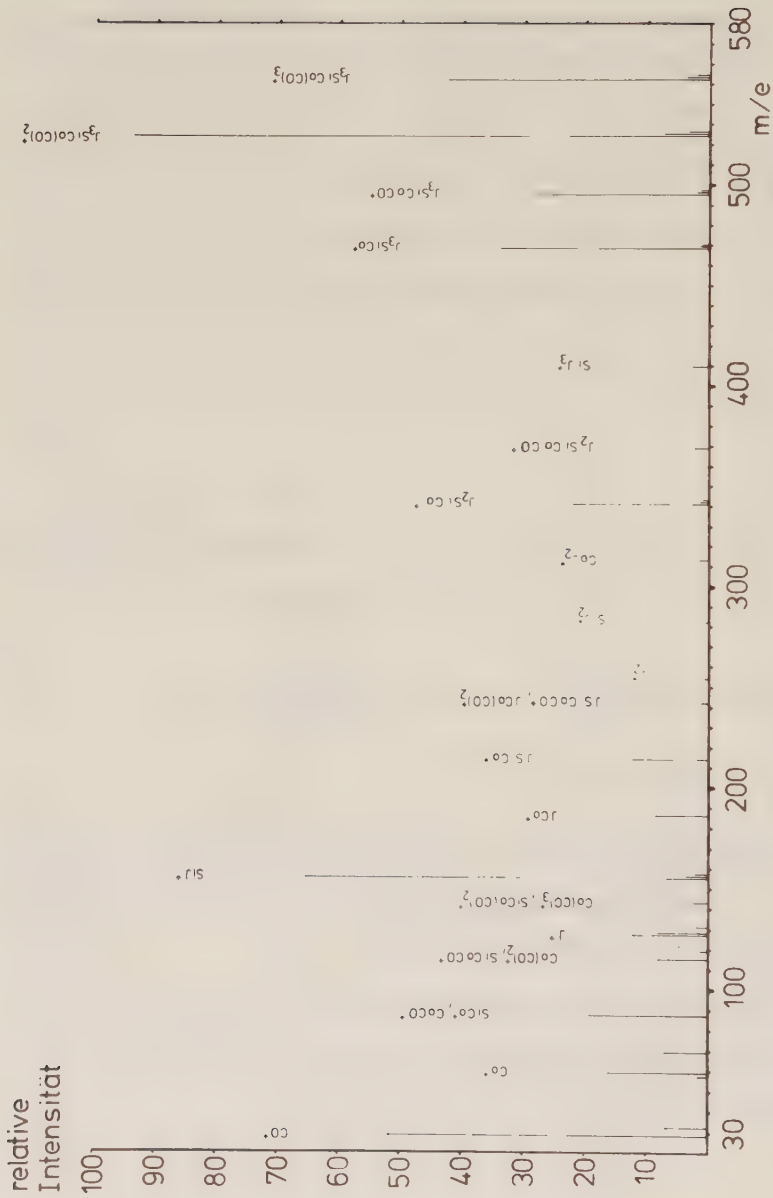


Abb. 31: Massenspektrum von $J_3SiCo(CO)_4$

Im Fragmentierungsschema folgt das Trijodsilyl-tetracarbonyl-kobalt der allgemeinen Regel für Uebergangsmetallcarbonyle, daß zuerst die CO-Gruppen abgespalten werden, bevor weitere intramolekulare Bindungsspaltungen erfolgen ^{51,116}). Neben den durch schrittweisen Abbau von Atomen und Atomgruppierungen erwarteten Ionen sind die Bruchstücke JCo^+ und $\text{JCo}(\text{CO})_2^+$ bemerkenswert. Diese können aus J_3SiCo^+ bzw. $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_2^+$ durch Abspaltung eines SiJ_2 -Radikals entstanden sein. Die Abspaltung von SiX_2 -Radikalen ($\text{X} = \text{F}$ und Cl) wurde auch schon in den Massenspektren von $\text{F}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ¹³⁶), $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ⁵⁴) und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ⁵⁴) beobachtet. Die weitere Fragmentierung dieser Verbindungen stimmt mit der von $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ weitgehend überein.

3.1.4. Diskussion der Bindungs- und Strukturverhältnisse

Aufgrund des IR-Spektrums und der Massenspektren kann von einer trigonal-bipyramidalen Struktur des $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit drei äquatorialen und einer axialen CO-Gruppe sowie einer axialen Position des J_3Si -Liganden ausgegangen werden. Weitere Schlüsse bezüglich der Feinstruktur lassen sich aus dem Massenspektrum entnehmen. Aus den relativen Intensitäten der Ionen $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 3-1$), welche neben CO^+ und SiJ^+ die höchsten Peaks im Massenspektrum darstellen, und dem Fehlen des Molekülions $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4^+$ im normalen Fragmentierungsschema kann auf eine verschiedene Bindungsstärke der $\text{CO}_{(\text{äq})}$ -Co- und $\text{CO}_{(\text{ax})}$ -Co-Bindungen geschlossen

werden. Danach müßte die Bindung zwischen den drei äquatorialen CO-Gruppen und dem Kobaltatom stärker sein als zwischen der axialen CO-Gruppe und dem Kobalt. Diese Beobachtung wird durch die unterschiedlichen Kobalt-Kohlenstoff-Abstände in $R-Co(CO)_4$ -Verbindungen, welche durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden, gestützt.

Tabelle 8: Co-C-Bindungsabstände in $R-Co(CO)_4$ -Verbindungen

Verbindung	Atomabstände (in Å)			Lit.
	$C_{(ax)}-Co$	$C_{(äq)}-Co$	Differenz in Å	
$F_3SiCo(CO)_4$	1,80 (2)	1,78 (1)	0,02	56)
$Cl_3SiCo(CO)_4$	1,797(9)	1,767 (5)	0,03	56)
$(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$	1,811(6)	1,770 (6)	0,04	

Weiterhin können aus dem Verhältnis der relativen Intensitäten der Ionen $Co(CO)_n^+$ zu $RCo(CO)_{n-1}^+$, wie im folgenden Text erläutert wird, Schlüsse bezüglich der Existenz einer Co-Si(d+d) π -Bindung und/oder einer Wechselwirkung zwischen dem Substituenten R und den äquatorialen CO-Gruppen gezogen werden.⁵⁴⁾ Nach der Theorie der Massenspektrometrie wird ein Molekül zuerst ionisiert, worauf die Zerfallsreaktionen einsetzen.¹³⁷⁾ Im ersten Fragmentierungsprozeß des $J_3SiCo(CO)_4^+$ kann entweder die Si-Co-Bindung oder eine Co-CO-Bindung gespalten werden. (Si-J-Bindungsspaltungen sollen hier nicht betrachtet werden; im ersten Fragmentierungsschritt finden sie auch nicht statt). Aus der

Tabelle 9 ist anhand des $\text{Co}(\text{CO})_4^+/\text{X}_3\text{SiCo}(\text{CO})_3^+$ -Verhältnisses ersichtlich, daß bei allen Verbindungen als erster Schritt nur eine CO-Abspaltung stattfindet. Aus den oben schon erläuterten Gründen ist es wahrscheinlich, daß sich die abgespaltene CO-Gruppe in der axialen Stellung befindet. Auch im zweiten Dissoziationsschritt findet noch keine messbare Si-Co-Spaltung statt.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Intensitätsverhältnisse $\text{Co}(\text{CO})_n^+/\text{X}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_n^+$ verschiedener Silylkobaltcarbonyle.

Verbindung	$\frac{\text{Co}(\text{CO})_4^+}{\text{RCo}(\text{CO})_3^+}$	$\frac{\text{Co}(\text{CO})_3^+}{\text{RCo}(\text{CO})_2^+}$	$\frac{\text{Co}(\text{CO})_2^+}{\text{RCoCO}^+}$	$\frac{\text{CoCO}^+}{\text{RCO}^+}$	Literatur
$\text{F}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	0	0	4,30	1,51	54)
$\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	0	0	0,76	0,86	54)
$\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	0	$\leq 0,02^{\text{a})}$	$\leq 0,30^{\text{a})}$	0,22	
$\text{MeF}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$	0	0	0,83	0,65	54)
$\text{Me}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	0	0	4,64	2,20	54)

a) Bei der Berechnung dieser Werte konnte nicht zwischen den Ionen $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ und $\text{SiCo}(\text{CO})_{n-1}^+$ unterschieden werden (CO und Si haben beide die Masse 28), deshalb wurde die gesamte relative Intensität zur Berechnung eingesetzt. Die erhaltenen Werte sind deshalb Maximalwerte!

Bei der dritten Bindungsspaltung sollte der Verlust des Substituenten X_3Si die Abspaltung einer CO-Gruppe überwiegen, es sei denn, daß die $Si-Co(CO)_2^+$ -Bindungsenergie sehr stark wäre. Bei den Verbindungen $F_3SiCo(CO)_4$ und $Me_3SiCo(CO)_4$ tritt die erstere Entwicklung ein, während beim $Cl_3SiCo(CO)_4$, $J_3SiCo(CO)_4$ und $MeF_2SiCo(CO)_4$ auch weiterhin die CO-Abspaltung dominiert. Dies legt die Vermutung nahe, daß in den letzten drei Verbindungen eine gewisse $(d+d)\pi$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und Kobalt existiert. Durch die weiterhin auch im letzten Schritt dominierende CO-Abspaltung wird diese Vermutung gestützt.

In diesem Zusammenhang erscheint auch noch die relative Intensität der Ionen $SiCo^+$ und $CoCO^+$ bemerkenswert. Während das Ion $SiCo^+$ mit 12,1 % relativer Intensität im Spektrum auftritt, erscheint das $CoCO^+$ nur mit 7,3 % relativer Intensität. Auch dieses Verhältnis gibt einen Eindruck von der Stabilität der Si-Co-Bindung.

Aufgrund dieser Betrachtungen wird für das $J_3SiCo(CO)_4$ die in Abb. 32 angedeutete Struktur vorgeschlagen.

Weiterhin interessant ist eine Uebersicht über die Bindungsverhältnisse von $Co(CO)_4$ -Gruppierungen mit Elementen der vierten Hauptgruppe. Hier sind von kovalenten Metall-Nichtmetall-Verbindungen in Form der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung über Metall-Metalloid- bis zu kovalenten Metall-Metall-Bindungen viele Möglichkeiten vorgegeben. Betrachtet man die experimentell ermittelten Abstände zwischen Elementen der IV. Hauptgruppe und dem Kobaltatom in der $Co(CO)_4$ -

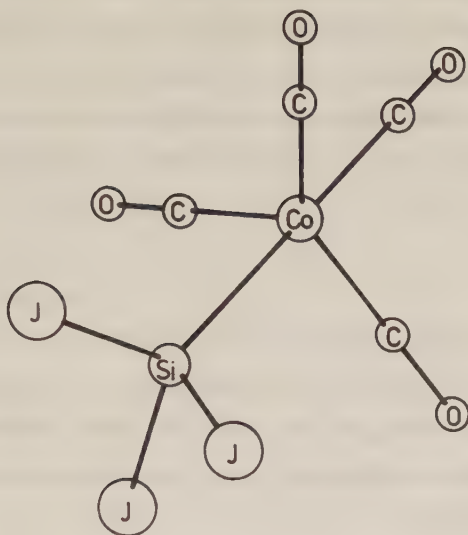


Abb. 32: Strukturvorschlag für $J_3SiCo(CO)_4$

Gruppe bei $R-Co(CO)_4$ -Verbindungen und vergleicht diese mit den entsprechenden berechneten Abständen, so ergibt sich eine Differenz. Diese steigt vom Kohlenstoff über Silicium an, hat dort ihr Maximum, und fällt vom Germanium zum Zinn hin ab. Vom Blei liegen keine Daten vor. Die Kobalt-Kohlenstoff-Bindungslänge dürfte, von Ligandeneinflüssen am Kohlenstoff abgesehen, nahezu der Summe der Kovalenzradien beider Elemente entsprechen. Bei der Silicium-Kobalt-Bindung besteht die Möglichkeit einer (d-d) π -Wechselwirkung zwischen leeren d-Orbitalen des Siliciums und besetzten Metall-d-Orbitalen. Durch diese zusätzliche Bindung läßt sich der

um durchschnittlich 0,2 Å gegenüber der Summe der Kovalenzradien kürzere Abstand erklären. Beim Germanium wird eine solche zusätzliche Bindung auch noch eine Rolle spielen, während beim Zinn praktisch keine Differenz zwischen den ermittelten und berechneten Abständen festgestellt werden kann.

Tabelle 10: Uebersicht über die experimentell ermittelten und berechneten Abständen zwischen Elementen der IV. Hauptgruppe und dem Kobaltatom in der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppierung in $\text{R-Co}(\text{CO})_4$ -Verbindungen

Verbindung	exp. ermitt. R-Co Abst.[Å]	ber. Einfach- bindg.-Abst.[Å]	Diff. [Å]
trans $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ¹³⁸⁾	1,95	2,10	0,15
$\text{H}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ 57, 139)	2,38	2,49	0,11
$\text{F}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ 56, 57)	2,23	2,48	0,25
$\text{Cl}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ 55, 57)	2,25	2,48	0,23
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$	2,29	2,48 *	0,19
$\text{Cl}_3\text{Ge-Co}(\text{CO})_4$ ¹⁴⁰⁾	2,31	2,56	0,25
$[(\text{CO})_7\text{Co}_2](\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge-Co}(\text{CO})_4$ ⁶¹⁾	2,46	2,56	0,10
$\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ⁷⁰⁾	2,60	2,62	0,02
$\text{BrSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ¹⁴¹⁾	2,60	2,62	0,02

*) Der Tetraederradius des Siliciums in einer kovalenten Einfachbindung beträgt 1,17 Å ¹⁴²⁾; für den Kovalenzradius von Kobalt wurde der Wert von 1,32 Å eingesetzt ^{57, 143-145)}.

(vergleiche auch Abschnitt B.3.7.)

Neben den direkten zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den Elementen der vierten Hauptgruppe und dem Kobaltatom werden in der Literatur noch Wechselwirkungen zwischen dem Liganden R und den äquatorialen CO-Gruppen diskutiert. Diese Wechselwirkung äußert sich im $R-Co-C_{(äq)}$ -Winkel, der theoretisch 90° betragen sollte, bei vielen $R-Co(CO)_4$ -Verbindungen aber kleiner ist. Tabelle 11 gibt eine Uebersicht über die Literaturdaten:

Tabelle 11: Uebersicht über die Ablenkung der äquatorialen CO-Gruppen aus der $Co(CO)_3$ -Ebene bei Verbindungen zwischen Elementen der IV. Hauptgruppe und der $Co(CO)_4$ -Gruppierung

Verbindung	$\angle R-Co-C_{(äq)} [^\circ]$	Ablenkung $\beta [^\circ]$	Lit.:
trans-			
$HF_2CF_2C-Co(CO)_3PPh_3$	88,4	+ 1,6	57,138)
$H_3Si-Co(CO)_4$	81,7	+ 8,3	57,139)
$Me_3Si-Co(CO)_4$	82,5 (± 2)	+ 7,5	146)
$F_3Si-Co(CO)_4$	85,4	+ 4,6	56,57)
$Cl_3Si-Co(CO)_4$	85,2	+ 4,8	55,57)
$(CO)_9Co_3Si-Co(CO)_4$	84,4	+ 5,7	
$Me_3Ge-Co(CO)_4$	94,5 (± 2)	- 4,5	146)
$Cl_3Ge-Co(CO)_4$	87 (± 1)	+ 3	140)
$BrSn[Co(CO)_4]_3$	87 (± 4)	+ 3	141)
$Me_3Sn-Co(CO)_4$	98,5 (± 2)	- 8,5	146)

Betrachtet man in Tabelle 11 die Reihe der $R_3SiCo(CO)_4$ -Verbindungen und vergleicht die Ablenkung β mit dem Si-Co-Abstand, so fällt eine indirekte Proportionalität auf. Zieht man zu dieser Betrachtung noch die $A_1(\ddot{a}_q)$ - und die E-Valenzschwingungen aus den ν CO-Spektren dieser Verbindungen hinzu (Tab. 5, S. 60), so kann man folgern, daß die Lage der

CO-Valenzschwingungen der äquatorialen CO-Gruppen direkt mit dem Winkel β zusammenhängt. Je größer die Abweichung aus der 90° -Ebene zum Liganden hin ist, desto niedriger liegen die ν CO-Absorptionen. Aus diesen Zusammenhängen heraus kann man die Ablenkung β für das $J_3SiCo(CO)_4$ auf $6^\circ (\pm 2^\circ)$ abschätzen.

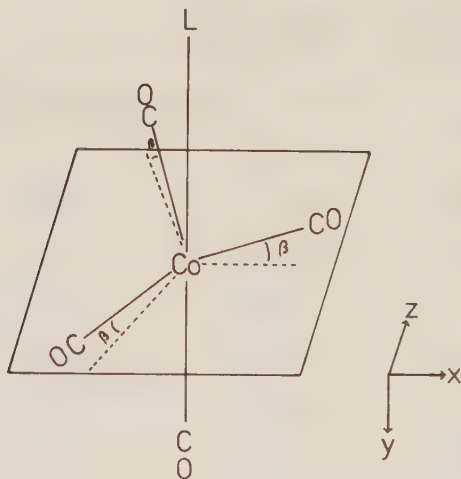


Abb. 33: Räumliche Darstellung der Ablenkung β bei $R_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen

Ein direkter Zusammenhang zwischen der $A_1(\ddot{a}q) - CO$ -Valenzschwingung und dem Si-Co-Abstand in $X_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen scheint ebenfalls zu bestehen. In Abbildung 34 sind die $A_1(\ddot{a}q) - CO$ -Valenzschwingungen in Abhängigkeit von den Si-Co-Abständen eingetragen. Daraus ist ersichtlich, daß mit wachsendem Si-Co-Abstand die $A_1(\ddot{a}q) - CO$ -Valenzschwingungsfrequenz absinkt. Die Abhängigkeit ist aber nicht linear. Für $J_3Si-Co(CO)_4$ würde sich nach dieser Kurve ein Si-Co-Abstand von 2,28 bis 2,29 Å ergeben.

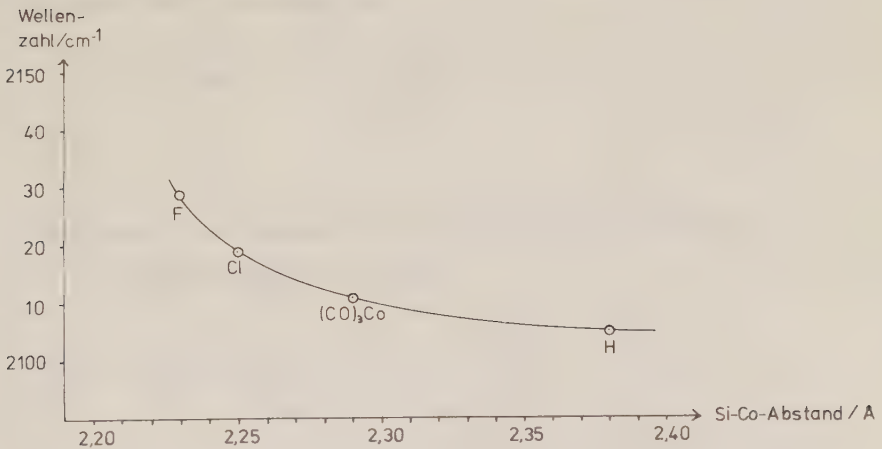


Abb. 34: Darstellung der $A_1(\ddot{a}q) - CO$ -Valenzschwingungsfrequenz von $X_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom Si-Co-Abstand ($R = F, Cl, (CO)_3Co$ und H).

Eine weitere Beziehung zwischen der Lage der ν CO-Absorptionen und dem induktiven Effekt der R_3Si -Gruppe in $R_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen wird ersichtlich, wenn man die Taft-Konstante σ^* für R in Abhängigkeit von der Lage der CO-Valenzschwingungen ($A_{1(\ddot{a}q)}$, $A_{1(ax)}$ und E) aufträgt. Aus Abb. 35 ergibt sich für alle drei CO-Valenzschwingungen eine lineare Abhängigkeit. Die Konstanten σ^* stammen von Taft 147).

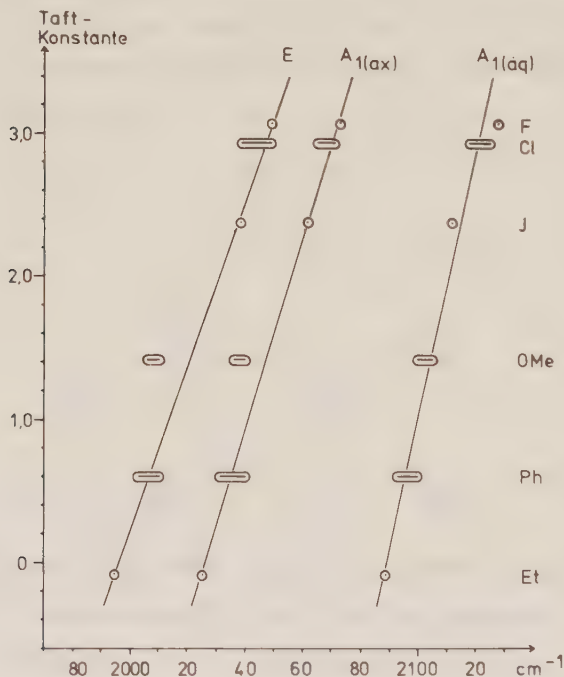


Abb. 35: Darstellung der Taft-Konstante σ^* für R = F, Cl, J, OMe, Ph und Et in Abhängigkeit von der Lage der CO-Valenzschwingungen in $R_3Si-Co(CO)_4$ -Verbindungen

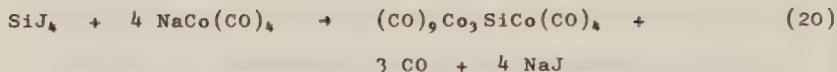
Es ist beachtenswert, daß für $J_3SiCo(CO)_4$ die gemessenen ν CO-Absorptionen und die von Taft angegebenen σ^* -Werte für das Jod so gut übereinstimmen. Die ν CO-Absorptionen der $R_3SiCo(CO)_4$ -Verbindungen wurden Tabelle 5 entnommen. Sind in der Literatur mehrere Schwingungsdaten angegeben, so ist in Abbildung 35 der mögliche Bereich der Lage der ν CO-Absorption eingezeichnet.¹⁴⁸⁾ Für $X_3SiCo(CO)_4$ -Verbindungen mit $X = Cl, OMe, Ph$ und Et wurden ähnliche Betrachtungen schon von Bigorgne und Bernard¹⁴⁹⁾ und für $R_2BCo(CO)_4$ -Verbindungen mit $R = Cl, N(CH_3)_2$ und Ph von G. Schmid¹⁵⁰⁾ veröffentlicht.

3.2. Das μ_3 (tetracarbonylkobaltosilylidyn)-cyclo-tris-(tricarbonylkobalt)(3 Co-Co)

3.2.1. Darstellung von $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$

Die Synthese dieses Silylidyn-Kobalt-Clusters* gelingt durch Umsetzung von SiJ_4 mit überschüssigem $NaCo(CO)_4$ in n-Hexan unter Sauerstoffausschluß bei 50°C und unter UV-Bestrahlung von außen. Die Reaktionsgleichung läßt sich folgendermaßen formulieren:

* Die Bezeichnung Silylidyn-Cluster für die tetraedrische Co_3Si -Einheit erfolgt in Analogie zu dem Methylidyn-Cluster mit der Struktureinheit Co_3C .



Die Reaktionszeit beträgt etwa zwei Wochen. Allerdings ist die Umsetzung auch dann noch nicht abgeschlossen. In dem Reaktionsgemisch lassen sich neben nicht abreagiertem SiJ_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ noch $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiJ}$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, welches als Zersetzungsprodukt von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ entsteht, nachweisen. Bemerkenswert ist die relative Hydrolysebeständigkeit von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann zur Zerstörung von SiJ_4 und $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit wässriger, sauerstofffreier Hydrogencarbonatlösung hydrolysiert werden, ohne daß eine totale Zersetzung des Clusters eintritt. Nach mehrmaliger Sublimation und Umkristallisation ist der Silylidyn-Komplex in 5 bis 10%-iger Ausbeute in Form von tiefdunkelbraunen glänzenden sargdeckelähnlichen Kristallen zu erhalten.

Die möglichen Reaktionswege bei der Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ sind in Abbildung 36 aufgeführt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die im Schema rechts dargestellte Reaktionsfolge abläuft, zumal im Reaktionsgemisch $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiJ}$ nachgewiesen werden kann. Ebenfalls sind $\text{R}_2\text{SiCo}_2(\text{CO})_7$ -Verbindungen als relativ stabil bekannt.

Bei der Umsetzung von SiJ_4 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol bei 40°C läßt sich $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ebenfalls identifizieren, allerdings im Gemisch mit $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, SiJ_4 , $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

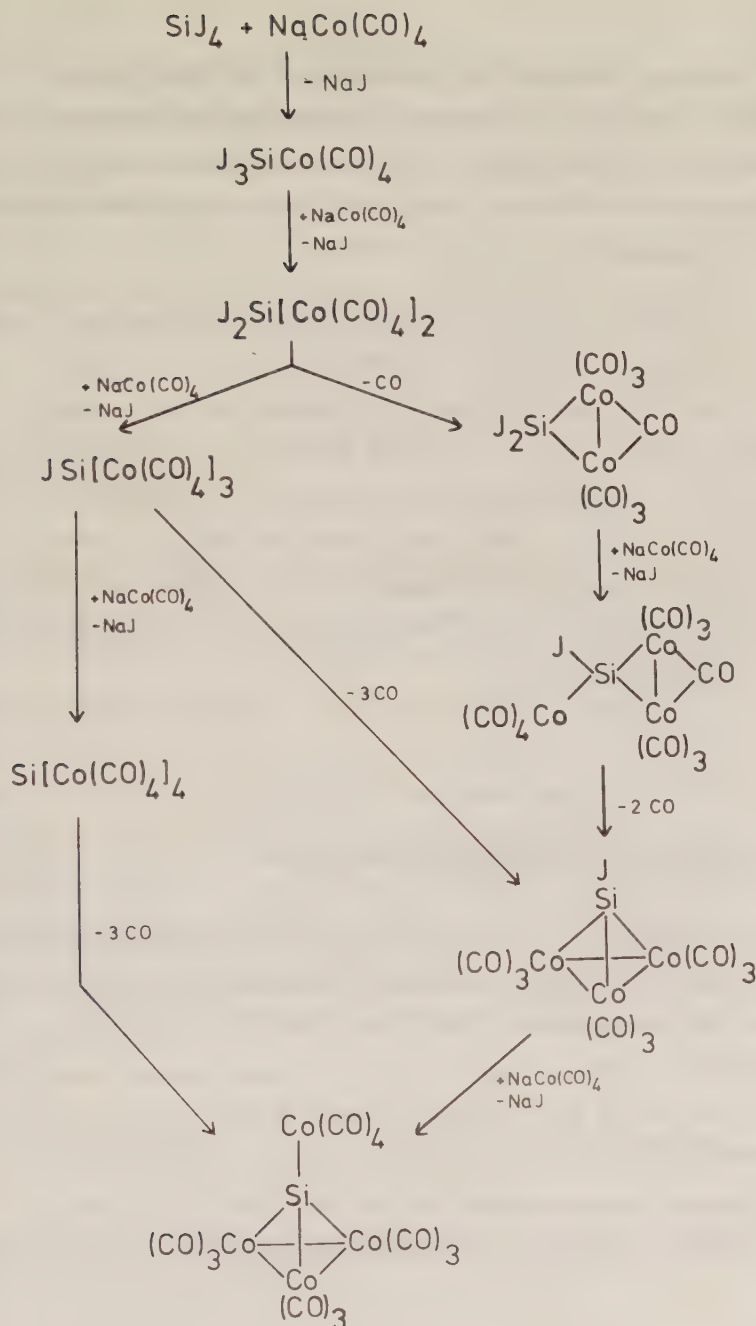


Abb. 36: Reaktionsschema zur Bildung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo(CO)}_4$

Die Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit SiJ_4 in THF führt nur zu $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und Silicium-Sauerstoff-Bindungen enthaltenden Produkten. Auch die Umsetzung der gleichen Ausgangsprodukte in Diäthyläther führt neben $\text{J}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ nur zu undefinierbaren Zersetzungsprodukten.

Die Darstellung weiterer Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster durch Umsetzung von X_2SiR -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$ und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiR}$ -Clustern gelingt nicht. Vielmehr führen alle diese Umsetzungen zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-SiX}_2\text{R}$. Das von Schwarzhans und Haustein ¹⁵¹⁾ kürzlich veröffentlichte $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}_3$ kann nicht reproduziert werden. Die unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen durchgeführte Umsetzung führt nur zum $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ (vergleiche auch Abschnitt B.1.2.).

3.2.2. Eigenschaften von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ löst sich in absolut trockenen, sauerstofffreien, aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sehr gut mit einer rötlich-violetten Farbe. Durch THF wird es zersetzt. Die Kristalle sind an der Luft ein bis zwei Stunden haltbar, in feinpulvriger Form zersetzen sie sich sehr schnell unter Annahme der Farbe von Kobaltcarbonat. Unter Stickstoff ist der Komplex im Kühlschrank ein bis zwei Monate lagerfähig, bei Raumtemperatur jedoch nur wenige Wochen. Durch oxidieren-

de anorganische Säuren wie zum Beispiel HNO_3 , wird er sofort oxidiert unter Bildung von Co^{2+} -Lösung und weißem, gelartigem $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$. Vom Wasser werden die Kristalle nicht benetzt. Unter Stickstoff zersetzen sie sich im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei $160,4^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung. Im Quecksilberpumpenvakuum sublimiert die Substanz ab 30°C .

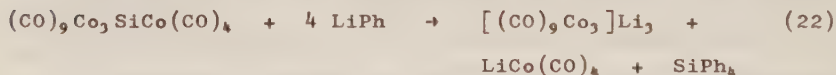
3.2.3. Reaktionen

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung weiterer Silylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Systeme ist $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ nur bedingt geeignet. Günstiger wäre es, wenn sich am Silicium Halogene oder andere leicht abspaltbare, reaktive Gruppen befinden würden, wie beim massenspektroskopisch nachgewiesenen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiJ}$. Die Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit HgCl_2 ergab entweder keine Reaktion oder Zersetzung unter $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ -Bildung. Die Reaktion mit gasförmigem HCl in Hexan führte wohl primär zu einer $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Abspaltung, welches IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. ^{152,153}) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCl}$ ließ sich aber nicht nachweisen.



Auch die Reaktion mit AgBF_4 führte nicht zum $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiF}$.

Elementares Jod zersetzt den Silicium-Kobalt-Komplex vollständig. Mit LiC_6H_5 reagiert $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ unter Spaltung sämtlicher Silicium-Kobalt-Bindungen. Es entsteht ein in Hexan unlösliches, pyrophores braunes Pulver, welches sich aber in Aether löst. Im IR-Spektrum zeigen sich in Lösung vier zum Teil breite Banden bei 1820, 1910, 1955 und 2060 cm^{-1} , was auf endständige- und Brücken-CO schließen läßt. Die vom Aether im Vakuum befreite Substanz zeigt im Massenspektrum eine Abbaureihe, die ursprünglich einer Verbindung der Formel $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Li}_3 \cdot 3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ entstammen könnte. Lithium kann qualitativ nachgewiesen werden. Möglich wäre ein Verlauf nach folgender Reaktionsgleichung:

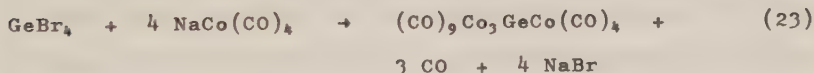


Das entstandene SiPh_4 konnte IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden. Da ein mögliches $[(\text{CO})_9\text{Co}_3]\text{Li}_3$ eine hervorragende Ausgangssubstanz zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{ER-Cluster-Systemen}$ aus $\text{X}_3\text{ER-Verbindungen}$ wäre, stehen die Untersuchungen hier noch völlig am Anfang.

3.3. Das μ_3 (tetracarbonylkobaltogermylidyn)-cyclo-tris-(tricarbonylkobalt)(3 Co-Co)

3.3.1. Darstellung von $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$

Die Synthese dieses Germylidyn-kobalt-Clusters * gelingt analog der Darstellung des $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$ aus $GeBr_4$ und $NaCo(CO)_4$ in einem Petroläther-Benzol-Gemisch bei $55^\circ C$. Die Reaktionsgleichung läßt sich wie folgt formulieren:



Die Reaktion ist nach etwa einem Tag beendet. Nach der Abtrennung von NaBr und wenig weiterem Zersetzungsprodukt läßt sich das $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$ durch Umkristallisation in Form großer, dunkelrot-brauner Kristalle mit einer Ausbeute von 62% isolieren.

Der Reaktionsweg dürfte parallel der Darstellung des $(CO)_9Co_3SiCo(CO)_4$ verlaufen. Im Rohprodukt des $(CO)_9Co_3GeCo(CO)_4$ lassen sich jedoch weder $Br_3GeCo(CO)_4$ noch $(CO)_9Co_3GeBr$ nachweisen.

* Die Bezeichnung Germylidyn-Cluster für die tetraedrische Co_3Ge -Einheit erfolgt in Analogie zu dem Methylidyn-Cluster mit der Struktureinheit Co_3C .

3.3.2. Eigenschaften und Reaktionen

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ löst sich in absolut trockenen, sauerstofffreien, aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sehr gut mit einer rötlich-violetten Farbe. Die dunkelrot-braunen Kristalle sind an der Luft einige Tage stabil, in feinpulvriger Form zersetzen sie sich nach einigen Stunden unter Annahme der Farbe von Kobaltcarbonat. Unter Stickstoff sind sie im Kühlschrank gut lagerfähig. Durch oxidierende anorganische Säuren wie z.B. HNO_3 werden sie sofort oxidiert, unter anderem unter Bildung einer Co^{2+} -Lösung. Unter Stickstoff schmelzen die Kristalle im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen bei 131,5 bis 132,5°C, beim weiteren Erhitzen tritt langsame Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Bei der Temperatur einer Bunsenbrennerflamme zersetzt sich der Germyldyn-Komplex auf einer Glasoberfläche unter Ausbildung eines Metallspiegels.

Mit LiC_6H_5 reagiert $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ unter Spaltung der im Clustergerüst vorhandenen Ge-Co-Bindungen. Die Reaktion verläuft unter Bildung eines Produktes, welches mit dem der analogen Umsetzung von LiC_6H_5 mit $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ IR-spektroskopisch identisch ist. Weiterhin läßt sich noch $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ nachweisen. Die Untersuchungen stehen hier ebenfalls erst am Anfang.

3.4. Diskussion der IR-Spektren von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

Wie aus den obigen Formeln hervorgeht, kann man zur Analyse der IR-Spektren zwei Wege gehen. Erstens lassen sich die Verbindungen als Cluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{ER}$ mit $\text{E} = \text{Si}$ und Ge und $\text{R} = \text{Co}(\text{CO})_4$ und zweitens als Tetracarbonylkobalt-Verbindungen des Typs $(\text{CO})_4\text{CoER}_3$ mit $\text{E} = \text{Si}$ und Ge und $\text{R} = \text{Co}(\text{CO})_3$ auffassen. Diesem letzten Typ entspricht das in Abschnitt 3.1. diskutierte $(\text{CO})_4\text{CoSiJ}_3$. Die Ligandeneigenschaften eines J- oder eines $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Restes scheinen, zumindest was die Auswirkung auf die $\text{A}_{1(\text{äq})}$ -CO-Valenzschwingungsfrequenz bei $\text{X}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ -Verbindungen betrifft, sehr ähnlich zu sein. (vergl. Abschnitt 3.1.4.)

Theoretisch sollten von einer Verbindung des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E-Co}(\text{CO})_4$, $\text{E} = \text{Si}$ und Ge , mit C_{3v} -Symmetrie nach den Auswahlregeln acht IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten sein (4 A_1 und 4 E).⁹¹⁾ Davon sind 2 A_1 - und eine E-Schwingung der trigonal-pyramidalen $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Gruppe zuzuordnen und 2 A_1 - und 3 E-Schwingungen der $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Gruppierung.

Die Frequenzen der ν CO-Absorptionen der Verbindungen wurden in n-Hexan Lösungen mit dem Perkin Elmer 225 IR Gitter Spektrophotometer im Bereich von 2200 bis 1900 cm^{-1} gemessen.

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Insgesamt können sechs beziehungsweise sieben ν CO-Absorptionen beobachtet werden (vergl. Abb. 37). Die ungewöhnlich breite Bande bei 2047 (Si) beziehungsweise 2045 (Ge) besteht

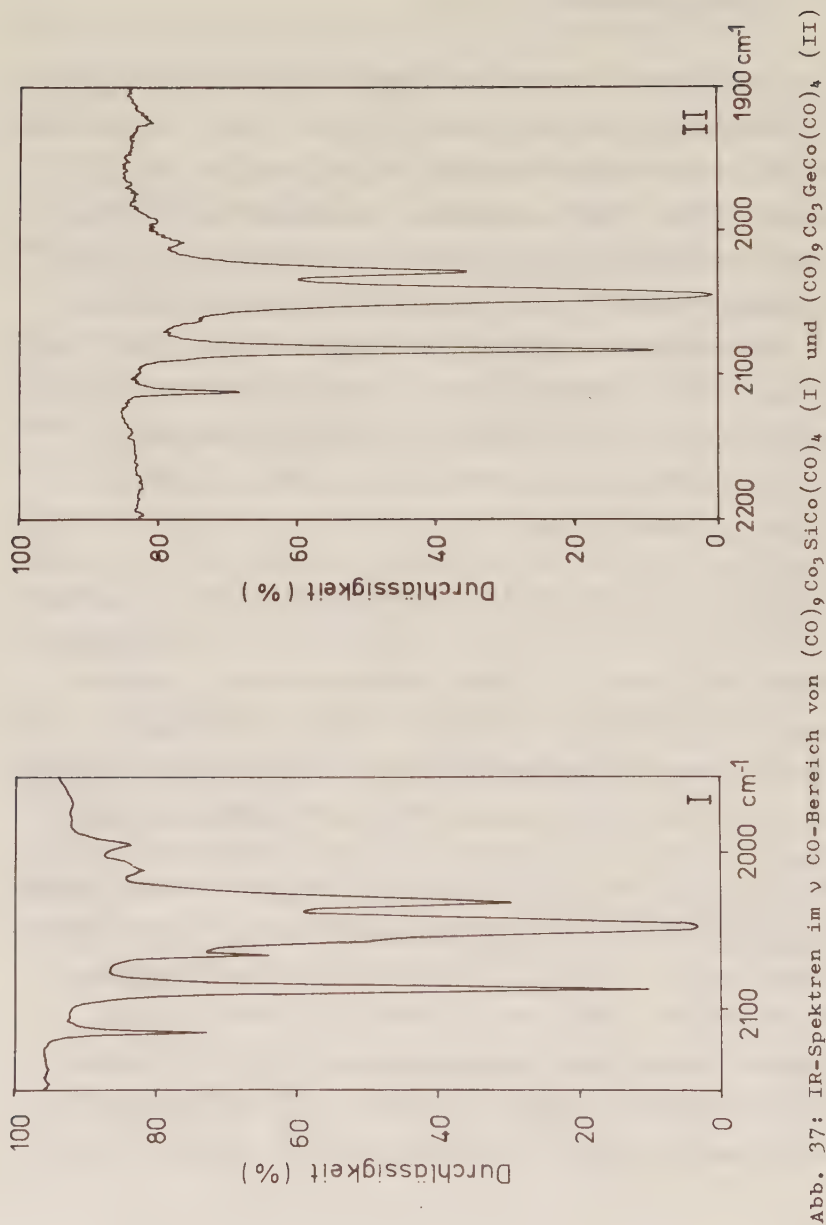


Abb. 37: IR-Spektren im ν CO-Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (I) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ (II) in einer n-Hexan-Lösung

Tabelle 12: ν CO-Schwingungsfrequenzen von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E-R-Verbindungen}$ (cm^{-1})

<u>Verbindung</u>	<u>CO-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1})</u>				<u>LM</u>	<u>Lit.1</u>
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_5$	2101,4 (m)	2054,2 (sst)	2039,9 (st)	2020,9 (schw)	a)	14,15)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{Ph})_2\text{Co}(\text{CO})_4$	2104 (2,3)	2099 (3,6)	2051 (10)	2044 (7,2)	c)	26)
			2010 (5,9)	2003 (6,0)		
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH=CH}_2$	I) 2130	2080	2055	2037	c)	60)
	II) 2101 (schw)	2060 (Sch)	2045 (sst)	2037 (st)	c)	151)
				1997 (schw)		
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}]_2$	2112 (st)	2065 (st)	2048 (st)	2032 (schw)	b)	62)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}_3$	2104 (schw)	2059 (sst)	2054 (m)	2038 (sst)	c)	151)
				1999 (schw)		
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	2113,5 (m)	2086,5 (sst)	2047 (sst)	2030,5 (st)	a)	
			2011 (schw)	1994 (schw)		
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	2112 (m)	2083 (sst)	2045 (sst)	2029 (st)	a)	
				1991 (schw)		
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$	2118,8 (schw)	2068,6 (sst)	2057,5 (st)	2049,9 (schw)	a)	
	2040,1 (schw)	1995,8 (schw)	1985,7 (schw)	1962,0 (m)		
				1925,0 (schw)		

LM: a = n-Hexan; b = CCl_4 ; c = nicht bekannt, ob Lösung oder Nujol-Verreibung

Jedoch wahrscheinlich aus zwei gleich intensiven und sehr nahe nebeneinanderliegenden Banden, die vom IR-Gerät nicht mehr aufgelöst werden können. Die mehr oder weniger intensive Bande bei 2064 cm^{-1} in den Spektren beider Verbindungen ist mit Sicherheit auf eine Zersetzung der Cluster in Lösung unter $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ -Bildung im IR-Gerät zurückzuführen.

Die Spektren von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ unterscheiden sich nur dadurch, daß die Banden des Ge-Clusters etwa zwei bis drei Wellenzahlen gegenüber dem Si-Cluster zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind. Damit ist wohl der Beweis erbracht, daß auch das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ eine C_{3v} -Symmetrie aufweist, wie sie im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte (vergl. Abschnitt B.3.6.).

Neben den ν CO-Absorptionen im Bereich um 2000 cm^{-1} besitzen die beiden Verbindungen nur noch Absorptionen unterhalb von 600 cm^{-1} . Die Absorptionen im Bereich von 600 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} wurden für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ in Form eines CsJ-Preßlings und für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ in Nujol-Verreibung zwischen CsJ-Platten mit einem Perkin Elmer 457 vermessen. Auch in diesem Bereich entsprechen sich die Verbindungen in ihrem Absorptionsverhalten weitgehend. Weiterhin ist auch hier wieder auffallend, daß die von der $-\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppierung im $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ stammenden Absorptionen mit entsprechenden Banden der beiden Si- und Ge-Verbindungen weitgehend übereinstimmen. Dies erleichtert die Zuordnung der Banden wesentlich. In Tabelle 13 sind die Frequenzen von 600 cm^{-1} bis

250 cm^{-1} aufgeführt, zum Vergleich auch noch die von $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (vergl. Abschnitt B.3.1.2. S.62).

Tabelle 13: Absorptionen der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$,
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ und $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ zwischen
600 cm^{-1} und 250 cm^{-1} (in cm^{-1})

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	$\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	Zuordnungs- hinweise für $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$
545 (Sch)	545 (Sch)	545 (sst)	δ Co-C-O
540 (sst)	540 (sst)		
518 (sst)	518 (st)		
510 (st)	510 (sst)		
497 (schw)	497 (schw)	497 (m)	δ Co-C-O
482 (schw)	482 (schw)		
	468 (schw)		
	450 (m)		
443 (m)	440 (Sch)	438 (schw)	ν Co-C
423 (m)	423 (m)		
408 (schw)	408 (schw)	407 (schw)	ν Co-C
		366 (m)	δ Co-C-O
	330 (m)		

Die zu den in Tabelle 13 aufgeführten Absorptionsfrequenzen zugehörigen Spektren der Si- und Ge-Cluster werden in Abb. 38 gezeigt.

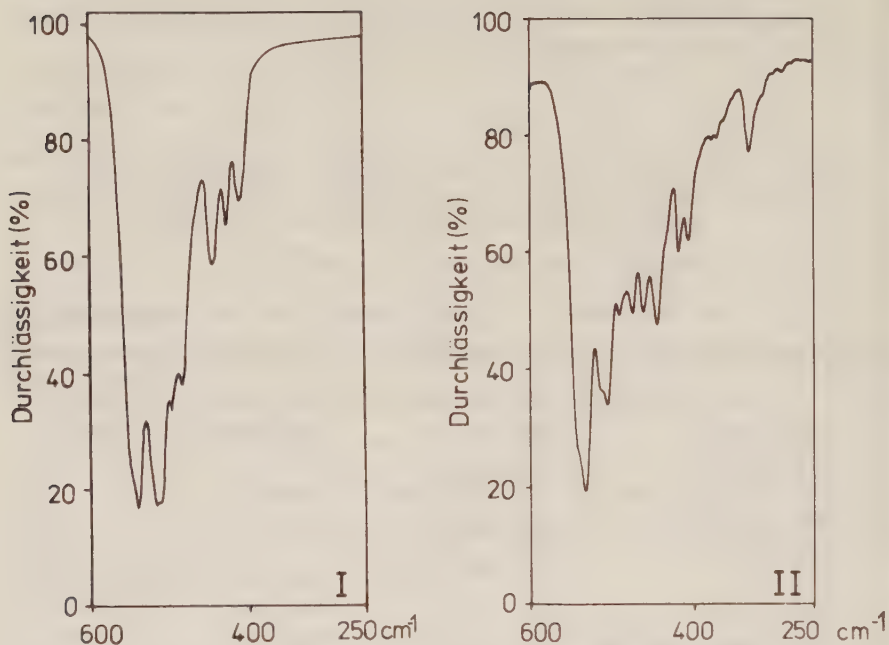


Abb. 38: Die IR-Absorptionen im Bereich von 600 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (I) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ (II); (I = CsJ-Preßling, II = Nujol-Verreibung)

3.5. Die Massenspektren von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

Die Fragmentierungsschemata des Silylidyn- und Germylidyn-Clusters wurden mit einem Massenspektrometer vom Typ Varian CH 7 aufgenommen. Weiterhin wurde vom $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ vom Molpeak ein "peak matching" durchgeführt. Mit Hilfe der

Feld-Ionisations-Technik (FI) wurde vom $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ der Molpeak von sämtlichen Isotopen aufgenommen. Die letzten beiden Messungen wurden mit dem Varian MAT 711 durchgeführt.

3.5.1. Fragmentierungsschemata

Zur Aufnahme der Fragmentierungsschemata erfolgte die Ionisierung durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Temperatur von 20°C und einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die Flüchtigkeit und massenspektroskopische Stabilität des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ gestatteten die Aufnahme des gesamten Spektrums einschließlich des Molpeaks bei einer normalen Verstärkung. Der Peak des CO^+ konnte daher als Basispeak gewählt werden. Beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ konnte der Molpeak jedoch nur mit einer sehr viel höheren Verstärkung registriert werden. Deshalb wurde der Peak des Co_4Ge^+ -Fragments als Basispeak benutzt, und das CO^+ -Ion wurde mit einer relativen Intensität von 169 % registriert.

In den Massenspektren ist, ausgehend vom Molpeak, der Abbau sämtlicher CO-Gruppen zu beobachten. Somit verhalten sich die Silylidyne- und Germylidyne-trikobaltcarbonyle wie die entsprechenden Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster. ²⁴, 28, 49, 51, 52, 154, 155) Tabelle 14 gibt das Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wieder. Sie enthält alle auftretenden Peaks $> 1\%$. Die berechneten Massen entsprechen in allen Fällen den beobachteten und sind jeweils auf das Isotop ²⁸Si bezogen. Die registrierten Peaks $m/e < 100$ sind nicht aufgeführt, da ihr Informationswert gering ist.

Tabelle 14: Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

m/e	rel. Intensität (%)	Ion
628	9,0	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4^+$
600	24,1	$(\text{CO})_{12}\text{Co}_4\text{Si}^+$
572	17,1	$(\text{CO})_{11}\text{Co}_4\text{Si}^+$
544	17,3	$(\text{CO})_{10}\text{Co}_4\text{Si}^+$
516	13,0	$(\text{CO})_9\text{Co}_4\text{Si}^+$
488	48,3	$(\text{CO})_8\text{Co}_4\text{Si}^+$
460	45,0	$(\text{CO})_7\text{Co}_4\text{Si}^+$
432	57,7	$(\text{CO})_6\text{Co}_4\text{Si}^+$
404	36,8	$(\text{CO})_5\text{Co}_4\text{Si}^+$
376	36,3	$(\text{CO})_4\text{Co}_4\text{Si}^+$
348	40,6	$(\text{CO})_3\text{Co}_4\text{Si}^+$
345	2,2	$(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{Si}^+$
320	42,6	$(\text{CO})_2\text{Co}_4\text{Si}^+$
317	2,2	$(\text{CO})_4\text{Co}_3\text{Si}^+$
292	37,0	$(\text{CO})\text{Co}_4\text{Si}^+$
289	1,6	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Si}^+$
264	57,2	Co_4Si^+
261	3,6	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{Si}^+$
236	23,2	Co_4^+
233	4,3	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{Si}^+$
205	26,8	Co_3Si^+
177	16,3	Co_3^+
146	9,6	$(\text{CO})\text{Co}_2^+$ und Co_2Si^+
118	11,0	Co_2^+
115	2,7	$(\text{CO})_2\text{Co}^+$ und $(\text{CO})\text{CoSi}^+$

Tabelle 15 enthält das Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ mit allen auftretenden Peaks $m/e > 100$. Die berechneten Massen entsprechen in allen Fällen den beobachteten und sind jeweils auf das Isotop ^{74}Ge bezogen.

Tabelle 15: Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

m/e	rel. Intensität (%)	Ion
674	2,2	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4^+$
646	6,2	$(\text{CO})_{12}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
618	1,8	$(\text{CO})_{11}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
590	3,9	$(\text{CO})_{10}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
562	5,4	$(\text{CO})_9\text{Co}_4\text{Ge}^+$
534	40,6	$(\text{CO})_8\text{Co}_4\text{Ge}^+$
511	1,5	?
506	38,9	$(\text{CO})_7\text{Co}_4\text{Ge}^+$
478	32,4	$(\text{CO})_6\text{Co}_4\text{Ge}^+$
450	32,6	$(\text{CO})_5\text{Co}_4\text{Ge}^+$
422	38,4	$(\text{CO})_4\text{Co}_4\text{Ge}^+$
394	46,7	$(\text{CO})_3\text{Co}_4\text{Ge}^+$
366	35,7	$(\text{CO})_2\text{Co}_4\text{Ge}^+$
338	40,7	$(\text{CO})\text{Co}_4\text{Ge}^+$
335	8,5	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Ge}^+$
322	2,0	Co_4GeC^+
310	100,0	Co_4Ge^+
307	16,1	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{Ge}^+$
297	1,7	?
279	13,7	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{Ge}^+$
263	3,1	Co_3GeC^+

Forts. Tab. 15

m/e	rel. Intensität (%)	Ion
251	88,9	Co_3Ge^+
236	1,5	?
216	1,5	?
204	6,2	Co_2GeC^+
192	52,8	Co_2Ge^+
179	14,7	?
177	3,4	Co_3^+
155	2,0	CoGeC^+
145	1,8	?
143	4,4	?
138	1,4	?
133	14,2	CoGe^+
118	27,5	Co_2^+
115	23,6	$(\text{CO})_2\text{Co}^+$

Neben den Abbaureihen $(\text{CO})_n\text{Co}_4\text{Si}^+$ und $(\text{CO})_n\text{Co}_4\text{Ge}^+$ mit $n = 13$ bis 0 werden mit sehr viel kleineren Intensitäten die Bruchstücke $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{Si}^+$ mit $n = 5$ bis 0 und $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{Ge}^+$ mit $n = 3$ bis 0 beobachtet. Diese Abbaureihen entstehen durch die Abspaltung der am Silicium bzw. Germanium gebundenen, dem Cluster nicht zugehörigen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe. Die von Schwarzhans und Haustein¹⁵¹⁾ beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und $\text{CH} = \text{CH}_2$ beobachteten $(\text{CO})_9\text{Co}_3^+$ -Fragmente mit Abbauprodukten konnten auch bei größter Verstärkung

nicht beobachtet werden, dagegen treten solche $(\text{CO})_9\text{Co}_3^+$ -Fragmente mit Abbaureihen immer bei $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ Verbindungen auf (vergleiche Abschnitt B.1.5.). Alle Silicium bzw. Germanium enthaltenden Fragmente konnten durch das Isotopenmuster des Silicium ¹⁵⁶) ($^{28}\text{Si} = 92,21\%$, $^{29}\text{Si} = 4,70\%$, $^{30}\text{Si} = 3,09\%$) bzw. des Germaniums ¹⁵⁶) ($^{70}\text{Ge} = 20,52\%$, $^{72}\text{Ge} = 27,43\%$, $^{73}\text{Ge} = 7,76\%$, $^{74}\text{Ge} = 36,54\%$, $^{76}\text{Ge} = 7,76\%$) identifiziert werden, zum Teil jedoch erst nach entsprechender Verstärkung.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Stabilität des CoSiCo_3^+ -Fragments, welches im Massenspektrum mit einer relativen Intensität von 57,2% erscheint. Außer dem Co^+ und $(\text{CO})_6\text{Co}_4\text{Si}^+$ ist dies der höchste Peak im Spektrum! Das tetraedrische, hochsymmetrische SiCo_3^+ -Fragment tritt dagegen "nur" mit einer relativen Intensität von 26,8% auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die größere Stabilität des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ über $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si-R}$ -Verbindungen (R = organischer Rest) wesentlich durch das Co_3SiCo -Fragment mit der schon beim $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ diskutierten $\text{Co-Si(d}\rightarrow\text{d)}\pi$ -Wechselwirkung verursacht wird. Eine Auswirkung dieser zusätzlichen Stabilisierung ist wohl auch in der geringen Intensität der $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{Si}^+$ -Ionen zu sehen, welche nur mit $n = 5$ bis 0 zu beobachten sind, obwohl sie mit $n = 9$ bis 0 auftreten sollten. Diese Stabilitätsverhältnisse sind beim $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ noch ausgeprägter. Das Co_3GeCo^+ ist, abgesehen von Co^+ , das bei weitem intensivste Ion und wurde als Basispeak gewählt (= 100%). Auch das Co_3Ge^+ -Ion tritt noch mit einer relativen Intensität von 88,9% auf, während alle anderen $(\text{CO})_n\text{Co}_4\text{Ge}^+$ -Ionen weit unter einer

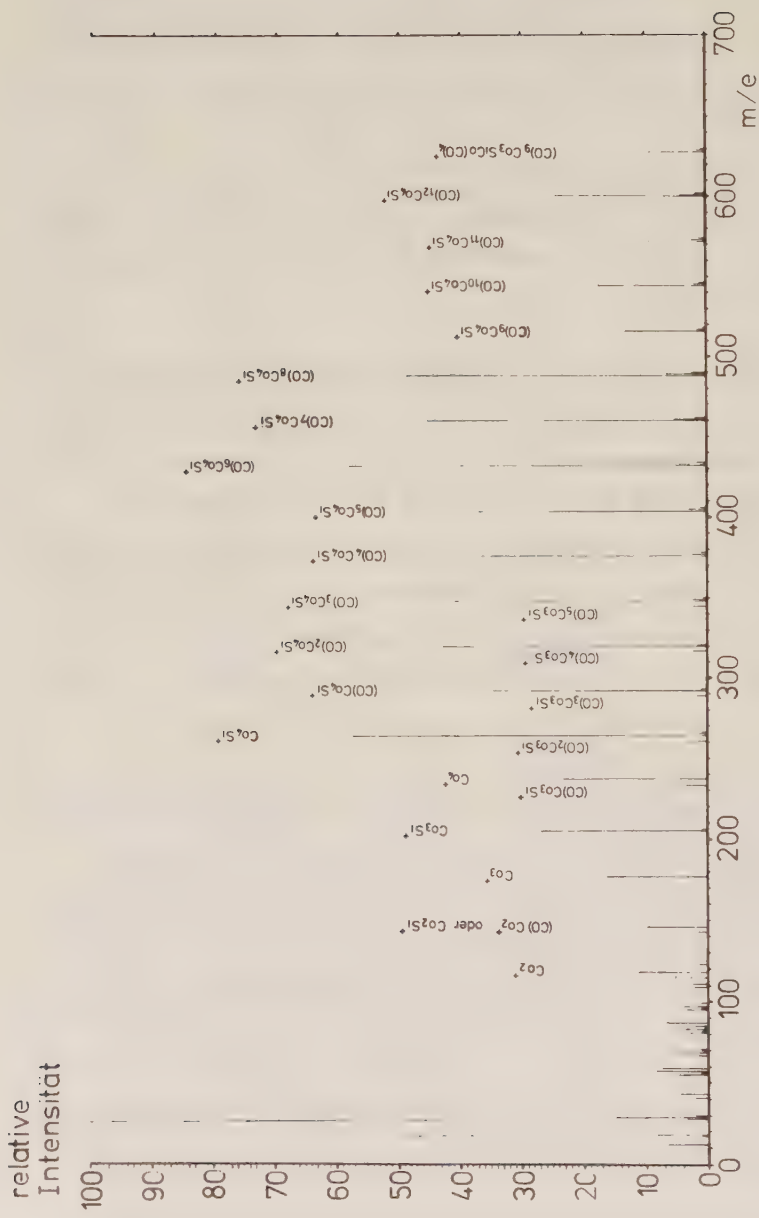


Abb. 39: Massenspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

relativen Intensität von 50% liegen. Daraus läßt sich schließen, daß im Co_3GeCo -Fragment eine noch bessere $\text{Co-Ge}(d \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkung als im Co_3SiCo -Fragment vorliegt. Von der Elektronenkonfiguration des Germaniums her, welches nur fünf Elektronen mehr besitzt als das Kobalt, ist dies auch wahrscheinlich.

3.5.2. Feldionisations-Spektrum (FI) von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

Durch Feldionisation lassen sich Moleküle sehr viel schonender ionisieren als durch Elektronenstoßionisation (EI). Bei der EI wird ein Vielfaches der Energie übertragen, welche ein Molekül durch die FI zugeführt bekommt. Dies führt dazu, daß bei der EI in einer Reihe von Folgeprozessen das Molekül in verschiedenste Fragmente zerfällt, während bei der FI häufig nur das Molekülion zu beobachten ist. In Tabelle 16 ist das mit Hilfe der FI gemessene Massenspektrum aufgeführt. Die Massenzahlen wurden ganzzahlig auf- oder abgerundet. Die berechneten Massen entsprechen genau den gemessenen Massen. Vom Molekülion wurden sämtliche möglichen Kombinationen der Isotope des Kohlenstoffs und des Germaniums gemessen.

Tabelle 16: Das FI-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

m/e	rel. Intensität (%)	Ion
637	3,3	?
638	1,6	?
642	1,6	$(^{12}\text{CO})_{12}\text{Co}_4^{70}\text{Ge}$
670	44,9	$(^{12}\text{CO})_{13}\text{Co}_4^{70}\text{Ge}$
671	16,9	$(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_{12}\text{Co}_4^{70}\text{Ge}$
672	94,4	$(^{12}\text{CO})_{13}\text{Co}_4^{72}\text{Ge}$
673	20,8	$(^{12}\text{CO})_{13}\text{Co}_4^{73}\text{Ge}$
674	100,0	$(^{12}\text{CO})_{13}\text{Co}_4^{74}\text{Ge}$
675	14,8	$(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_{12}\text{Co}_4^{74}\text{Ge}$
676	45,9	$(^{12}\text{CO})_{13}\text{Co}_4^{76}\text{Ge}$
677	3,1	$(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_{12}\text{Co}_4^{76}\text{Ge}$

3.5.3. Hochaufgelöstes Massenspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

In einem hochauflösendem Massenspektrometer (Varian MAT 711) konnte der Molpeak von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Hilfe von Perfluorkerosin (PFK) als Eichsubstanz genau vermessen werden. Die Masse des Molekülions $(^{12}\text{CO})_9\text{Co}_3^{28}\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurde zu 627,6436 Masseeeinheiten ermittelt. Die theoretische Masse beträgt 627,6435 Masseeeinheiten; die Toleranz des Meßverfahrens liegt bei $m/e = 2/10\ 000$. Mit Hilfe des Rechenprogramms Varian: Keyword Operating System (Rechner: Spectro System 100) wurde die Masse 627,6436 für die einzig mögliche

Elementkombination $(\text{CO})_{1,3}\text{Co}_4\text{Si}$ ermittelt, womit sich die analytisch ermittelte Summenformel bestätigen ließ.

3.6. Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_{1,3}\text{Co}_4\text{SiCo}(\text{CO})_4$

Kristalle von $(\text{CO})_{1,3}\text{Co}_4\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden aus einer n-Hexan-Lösung bei 0°C durch Kristallisation gewonnen. Die teilweise sehr großen Einkristalle erscheinen im auffallendem Licht dunkelrot-dunkelbraun. Zur Messung wurde ein Kristall der Größe $0,35 \times 0,20 \times 0,45 \text{ mm}$ zum Schutz vor Sauerstoff-einwirkung in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas unter Stickstoff eingeschmolzen.

Mehrere zunächst angefertigte Präzessionsaufnahmen zeigten, daß es sich um einen Einkristall und um eine triklin Elementarzelle handelt. Die genauen Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator), der über ein automatisches Peaksuchprogramm verfügt, bestimmt.

$$a = 15,697(3)$$

$$V = 1018,8 \text{ \AA}^3$$

$$b = 8,883(2)$$

$$Z = 2$$

$$c = 8,131(1)$$

$$\text{Raumgruppe: } P \bar{1}$$

$$\alpha = 110,84(2)$$

$$D_x = 1,28 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\beta = 105,30(1)$$

$$\gamma = 80,46(2)$$

Die Interferenzintensitäten von 3595 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden nach der $\theta/2\theta$ -scan-Technik bis zu $2\theta = 50^\circ$ gemessen (Meßdauer pro Reflex: 40 sec.;

Meßbreite 1,2°; Geschwindigkeit 0,03 sec⁻¹; Untergrund Peakanfang und Peakende 5 sec). Die Messung dreier Referenzreflexe jeweils nach zwei Stunden zeigte keine signifikante Änderung während der Datensammlung an.

Die Ortsparameter der vier Kobaltatome und des Siliciumatoms wurden mit dem Programm Multan¹⁵⁷⁾ und mit einer dreidimensionalen Pattersonsynthese ermittelt. Zwei Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit diesen fünf Atomen führten zu einem R-Wert von $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,264$. Durch eine anschließende Differenz-Fouriersynthese konnten alle Carbonylgruppen eindeutig lokalisiert werden. Das so gewonnene Strukturmodell ließ sich unter Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren für Co und Si und isotroper für C und O in mehreren Zyklen mit einer Blockdiagonalmatrix¹⁵⁸⁾ bis zu $R = 0,062$ verfeinern. Vier weitere Zyklen mit anisotropen Temperaturparametern für alle Atome ergaben einen endgültigen Zuverlässigkeitsindex von $R = 0,037$ für die 2976 beobachteten Reflexe ($F_{\min} = 4,7$). Zur Berechnung der Werte F_c wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann verwendet¹⁵⁹⁾.

Tabelle 17: Zusammenstellung der wichtigsten Atomabstände [Å] und Winkel [°]

Co(1) - Co(2)	2,604
Co(1) - Co(3)	2,611
Co(2) - Co(3)	2,594
	2,604

Forts. Tab. 17

Co(1) - Si(1)	2,217	Co(1)-(3) - C(1)-(9)	1,774
Co(2) - Si(1)	2,222	C(1)-(9) - O(1)-(9)	1,148
Co(3) - Si(1)	2,216	Co(4) - C(10)	1,771
	<u>2,218</u>	Co(4) - C(11)	1,763
Co(4) - Si(1)	2,288	Co(4) - C(12)	1,777
		Co(4) - C(13)	1,811
		C(10)-(13) - O(10)-(13)	1,149

Co - Co - Co	60°
Co(1) - Si(1) - Co(2)	71,9
Co(1) - Si(1) - Co(3)	72,2
Co(2) - Si(1) - Co(3)	<u>71,6</u>
	71,9
Co(1) - Si(1) - Co(4)	136,9
Co(2) - Si(1) - Co(4)	138,1
Co(3) - Si(1) - Co(4)	<u>137,0</u>
	137,3
Si(1) - Co(4) - C(10)	81,7
Si(1) - Co(4) - C(11)	84,1
Si(1) - Co(4) - C(12)	87,0
Si(1) - Co(4) - C(13)	175,2

Die Standardabweichungen der Atomabstände liegen für Co-Co und Co-Si bei 0,001 Å, sonst bei 0,004 bis 0,006 Å.

Die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparameter wurden veröffentlicht¹⁰⁸⁾. Herrn Dr. V. Bätzel sei an dieser Stelle für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse gedankt.

Forts. Tab. 17

C(11) - Co(4) - C(12)	114,4
C(11) - Co(4) - C(10)	122,0
C(12) - Co(4) - C(10)	120,6
C(10) - Co(4) - C(13)	94,4
C(11) - Co(4) - C(13)	95,5
C(12) - Co(4) - C(13)	97,6

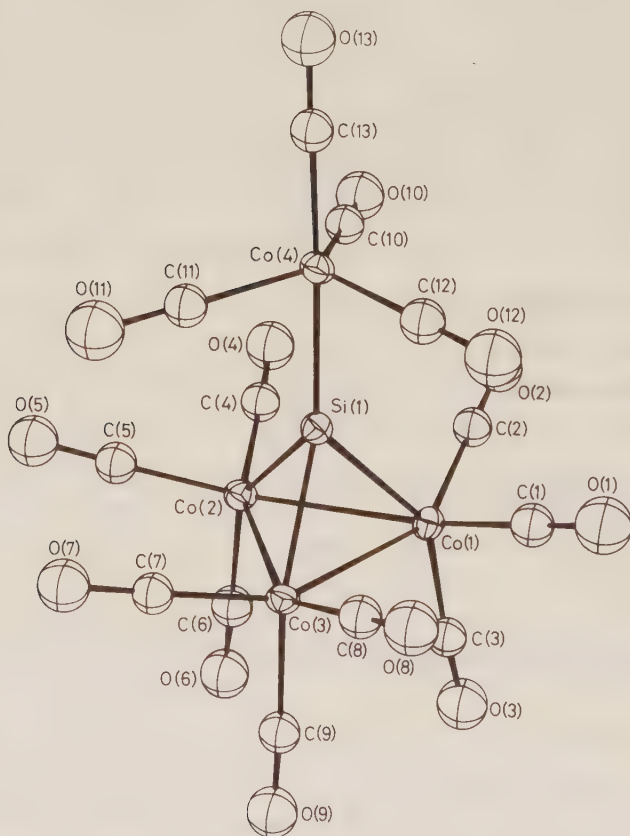


Abb. 40: Molekularstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

3.7. Diskussion der Röntgenstrukturdaten von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, sowie der Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die vermutete Struktur des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ bewiesen werden. Der wesentliche Bestandteil ist die Co_3Si -Clustereinheit. Durch eine isolierte $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe wird die Koordinationszahl 4 des verzerrt tetraedrisch umgebenen Siliciums erreicht. Damit ist zum ersten Mal der Strukturbeweis für einen Silylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Cluster gelungen. Gleichzeitig ist dies die erste Silicium-Verbindung mit vier Ubergangsmetall-Silicium-Bindungen.

Bei Betrachtung der Tetraedereinheit Co_3Si fallen die gegenüber Co_3C längeren Co-Co-Abstände auf: $\approx 2,5 \text{ \AA}$ in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-R}$, $2,604 \text{ \AA}$ in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$. Diese Abstände entsprechen somit weitgehend denen im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}^{103}$ ($2,637 \text{ \AA}$), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}^{104}$ ($2,616 \text{ \AA}$) und sind wohl auf die gegenüber Kohlenstoff größeren Elemente Si, S und Se zurückzuführen.

Auffallend sind die unterschiedlichen Co-Si-Abstände.

Während die im Cluster gebundenen Co-Atome einen durchschnittlichen Abstand von $2,218 \text{ \AA}$ zum Silicium aufweisen, zeigt das extern gebundene 4. Kobaltatom mit $2,288 \text{ \AA}$ einen deutlich größeren Abstand zum Silicium-Atom. Die Erwartung, daß sich diese externe, längere Si-Co-Bindung wesentlich leichter spalten lassen sollte als die drei Si-Co-Bindungen im Cluster, ließ sich nicht bestätigen. Das $\text{Co}(4)$ -Atom ist

leicht verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert. (vergl. Tab. 17). Die axiale CO-Gruppe ist mit einem Co-C-Abstand vom 1,811 Å erwartungsgemäß geringfügig weiter entfernt als die äquatorial gelegenen CO-Gruppen mit einem durchschnittlichen Co-C-Abstand von 1,770 Å. Der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Ligand ist praktisch nicht gegen die dreizählige Achse des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}$ -Clusters geneigt und ist so ausgerichtet, daß seine drei äquatorialen Carbonylgruppen in gestaffelter Form zu den äquatorialen CO-Gruppen des Kobaltdreiecks zu liegen kommen. Die Winkel am Siliciumatom zeigen eine starke Verzerrung der tetraedrischen Umgebung. Zu den Cluster-Co-Atomen sind sie im Mittel auf $71,9^\circ$ verkleinert [$\text{Co}(1)\text{-Si}(1)\text{-Co}(2)$, $\text{Co}(1)\text{-Si}(1)\text{-Co}(3)$, $\text{Co}(2)\text{-Si}(1)\text{-Co}(3)$]. Entsprechend vergrößern sich die übrigen im Mittel auf $137,3^\circ$ [$\text{Co}(1)\text{-Si}(1)\text{-Co}(4)$, $\text{Co}(2)\text{-Si}(1)\text{-Co}(4)$, $\text{Co}(3)\text{-Si}(1)\text{-Co}(4)$].

Bei Betrachtung der Gesamtsymmetrie des Moleküls fallen drei Pseudospiegelebenen auf, die jeweils die lineare Anordnung $\text{Si}(1)\text{-Co}(4)\text{-C}(13)\text{-O}(13)$ schneiden.

Ebene 1 durch die Atome: $\text{O}(3)$, $\text{C}(3)$, $\text{Co}(1)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(11)$, $\text{O}(11)$. Ebene 2: $\text{O}(6)$, $\text{C}(6)$, $\text{Co}(2)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(12)$, $\text{O}(12)$. Ebene 3: $\text{O}(9)$, $\text{C}(9)$, $\text{Co}(3)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(10)$, $\text{O}(10)$. Die Dreiecksfläche $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)\text{-Co}(3)$ liegt nahezu parallel zu der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide um $\text{Co}(4)$. Innerhalb der Fehlergrenzen besitzt das Molekül C_{3v} -Symmetrie.

(2,546 Å) oder auch der Co-Co-Abstand im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ (2,604 Å). Für das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ wird folgende, dem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ analoge Struktur vorgeschlagen:

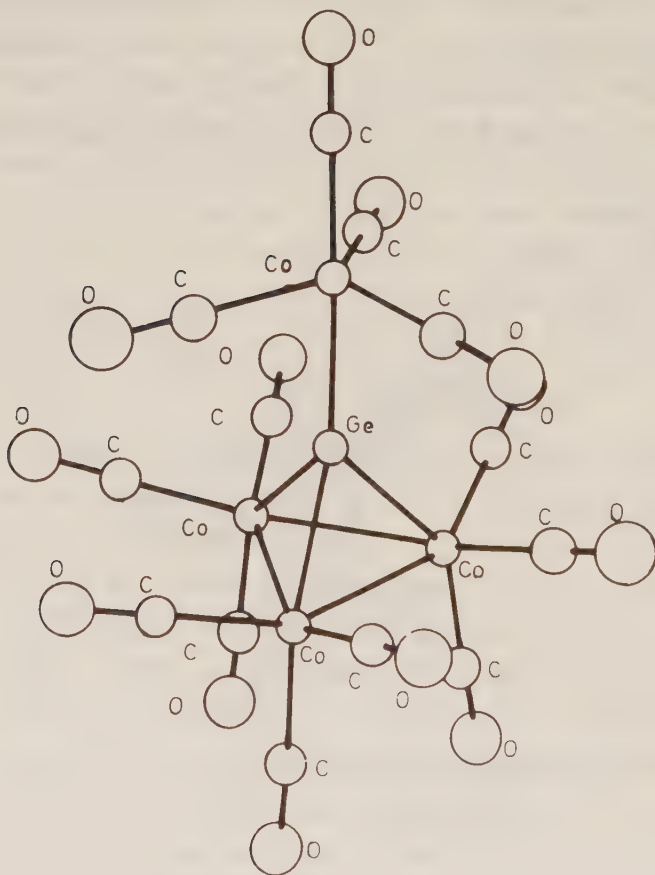


Abb. 42: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

Tabelle 18: Bindungsabstände und -winkel in verschiedenen Cluster-Tetraedern

Verbindung	Tetraeder	M-M-Abst. [Å]	M-X-Abst. [Å]	∠ M-X-M [°]	∠ X-M-M [°]	Lit.:
(CO) ₉ Co ₃ CCH ₃	Co ₃ C	2,467(7)	1,90(2)	81,1(7,1)	49,4(5,6)	8)
[(CO) ₉ Co ₃ C] ₂ CO	Co ₃ C	2,46	1,87	82,4	48,8	36)
(CO) ₉ Co ₃ COCOCH ₃	Co ₃ C	2,479(5)	1,889(10)	-	-	32)
[(CO) ₉ Co ₃ C]C ₄ Co ₂ (CO) ₆	Co ₃ C	2,472(6)	1,931(30)	79,6(1,2)	50,2(0,9)	35)
(C ₆ H ₅) ₃ P(CO) ₈ Co ₃ CCH ₃	Co ₃ C	2,498(6)	1,91(2)	82(1)	49(1)	37)
(CO) ₉ Co ₃ COBH ₂ NEt ₃	Co ₃ C	2,495(2)	1,92(1)	81,3(2)	49,4(2)	28)
(CO) ₉ Co ₃ COBCl ₂ NEt ₃	Co ₃ C	2,53	1,90	81,5	49,3	30)
(CO) ₉ Co ₃ COTiCl(C ₂ H ₅) ₂	Co ₃ C	2,477(3)	1,96(1)	-	-	33)
(CO) ₉ Co ₃ SiCo(CO) ₄	Co ₃ Si	2,604(1)	2,218(1)	71,9	54,2	
(CO) ₉ Co ₃ S	Co ₃ S	2,637(3)	2,139(4)	76,1(1)	51,9(1)	103)
(CO) ₉ Co ₃ Se	Co ₃ Se	2,616(2)	2,282(2)	69,95(6)	55,03(6)	104)
(CO) ₉ Co ₂ FeSe	Co ₂ FeSe ^{a)}	2,578(1)	2,285(1)	68,68(4)	55,66(3)	99)
(CO) ₉ Co ₂ Fete	Co ₂ Fete ^{a)}	2,598(6)	2,466(5)	63,56(16)	58,22(12)	99)
Co ₄ (CO) ₁₂	Co ₄	2,489(14)		59,8(3) ^{b)}	60,3(5) ^{b)}	160)

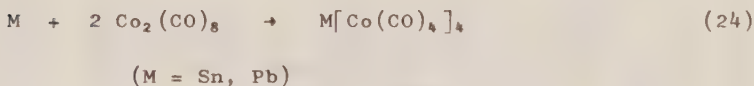
- a) Die Kovalenzradien von Eisen (1,165 Å) und Kobalt (1,162 Å) sind nahezu identisch; die Fe-Atome sind daher statistisch auf die Metallgitterplätze verteilt.
b) Als X-Atom wurde das Co-Atom betrachtet, welches nicht über CO-Brücken gebunden ist.

4. Kobalt-Zinn- und Blei-Verbindungen

4.1. Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn und Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei.

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für das $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden schon im Abschnitt A.2.7. beschrieben. Dabei wurde immer, bis auf $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$, von halogenhaltigen Zinnverbindungen ausgegangen.

Die Darstellung gelingt aber auch direkt aus elementarem Zinn und Dikobaltoktacarbonyl, wenn Diäthyläther als Lösungsmittel benutzt wird. Die entsprechende Umsetzung von elementarem Blei mit Dikobaltoktacarbonyl im Diäthyläther führt in einer zum Zinn analogen Reaktion zum $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$:



In der Literatur finden sich drei Arbeiten, die sich mit der Synthese von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bzw. dem Phosphinderivat $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ beschäftigen.^{79,86,87)} Bei der Umsetzung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in H_2O ⁸⁶⁾ konnte jedoch nicht $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, sondern ebenfalls $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ isoliert werden. Ebenso konnte bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit metallischem Blei⁸⁷⁾ nur $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ erhalten werden. Die von den Autoren für $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ angegebenen IR-Daten sind mit denen von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ identisch. Ebenso läßt sich das Substitutionsprodukt $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ nicht reproduzieren. Unter den

angegebenen Reaktionsbedingungen konnte nur der 4-fach substituierte Komplex $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ isoliert werden.

4.2. Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei kann durch Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit feingepulvertem, elementarem Blei in Diäthyläther bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 93% hergestellt werden. Das Blei schiebt sich dabei wahrscheinlich aufgrund einer oxidativen Addition in die Kobalt-Kobalt-Bindung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein. Die wesentlich größere Stabilität von Blei (IV) gegenüber dem Blei (II) bei metallorganischen Blei-Verbindungen kommt durch die Bildung des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ zum Ausdruck. $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wird nicht gebildet, obwohl bei der Reaktion ein erheblicher Blei-Ueberschuß vorhanden ist. Bei der obigen Reaktion erhält man nach kurzer Zeit eine intensiv dunkelgrüne ätherische Lösung, aus der sich das schwarze Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei isolieren läßt. Nach der Umkristallisation aus Petroläther (tiefdunkelviolette Lösung) entstehen schwarz-glänzende würfelförmige Kristalle.

Die entsprechende Zinn-Verbindung, $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, ist auf dem gleichen Wege zugänglich. Dabei wird fein gepulvertes Zinn mit einer Spatelspitze Jod in der Wärme angeätzt, mit Petroläther und Diäthyläther gewaschen, getrocknet und anschließend mit Dikobaltoktacobonyl in Diäthyläther umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen hat sich eine braune

ätherische Lösung gebildet, aus welcher durch Umkristallisation dunkelbraune würfelförmige Kristalle von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ gewonnen werden. Im feingepulverten Zustand besitzt diese Verbindung eine rotbraune Farbe. Weiterhin kann aus der Lösung $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ isoliert werden. Es ist noch nicht geklärt, ob das Tetrakobaltdodecacarbonyl dabei aus dem Dikobaltoktacarbonyl oder aus dem Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn durch eine Zersetzungsreaktion gebildet wird.

Umsetzungen von fein gepulvertem Germanium mit Dikobaltoktacarbonyl in Diäthyläther bleiben ohne Erfolg und ergeben nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen nur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Zwei weitere Möglichkeiten zur Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden ebenfalls gefunden:

a) Bei der Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in sauerstofffreiem Wasser entsteht in den ersten Minuten kontinuierlich ein schwarzer Niederschlag, welcher nach der Umkristallisation in Petroläther analytisch als $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ nachgewiesen wird. Dabei muß die Reaktion aber komplexer Natur sein, da sie nicht so schnell wie eine Ionenreaktion abläuft und das Blei (II) noch zum Blei (IV) oxidiert werden muß. Es erscheint auch möglich, daß primär $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gebildet wird, welches zu $\text{Pb} + \text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ disproportioniert, da sich das in Wasser unlösliche Rohprodukt in Petroläther auch nur zum Teil löst und die Ausbeute an $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ nur 35% beträgt.

b) Bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit fein gepulvertem Blei

in Petroläther bei 0°C entsteht eine tiefviolette Lösung und ein schwarzer Niederschlag, welcher in Diäthyläther gut löslich ist. Aus beiden Lösungen konnte das $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ isoliert und analytisch nachgewiesen werden.

4.3. Eigenschaften

Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei ist außer in Diäthyläther (grün) und Petroläther (violett) noch in Aceton (braun), Benzol (je nach Konzentration dunkelviolett bis fast schwarz), Tetrachlorkohlenstoff (violett) und anderen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut löslich. Die Löslichkeit in Petroläther liegt im Bereich von etwa 2 g/Liter. Die unterschiedlichen Farben in den einzelnen Lösungsmitteln lassen auf eine Wechselwirkung zwischen den $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ -Molekülen und dem Lösungsmittel schließen (vergl. auch: UV-Spektren, Abschn. B.4.8.). Die Lösung in Styrol (violett) zersetzt sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Die Verbindung läßt sich unter Stickstoff und Lichtausschluß bei Temperaturen um 0°C unzersetzt aufbewahren. An der Luft zersetzt sie sich je nach Korngröße nach einigen Stunden bis Tagen, wobei die Kristallform erhalten bleibt und sich nur die Farbe von schwarz nach rosa ändert. $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ist nicht sublimierbar und zersetzt sich im Quecksilberpumpenvakuum ab 50°C unter Ausbildung eines Metallspiegels an der

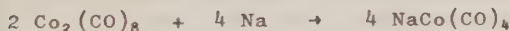
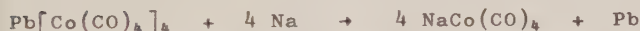
Glaswand, welcher aus Blei und Kobalt besteht. Im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ unter Stickstoff ab 96°C , ebenfalls unter Ausbildung eines Metallspiegels.

In sauerstofffreiem, trockenem Petroläther findet eine Zersetzungsreaktion statt, wobei je nach der Temperatur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ entsteht. Bei der Aufnahme des IR-Spektrums von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in n-Hexan wird bevorzugt $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ gebildet. Beim Erhitzen einer Petrolätherlösung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit UV-Licht bei einer Temperatur von 15°C ist innerhalb von fünf Tagen außer Spuren von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ keine Reaktion festzustellen. Erwärmt man die Lösung unter sonst gleichen Bedingungen auf 50°C , so hat sich die Blei-Verbindung innerhalb von fünf Stunden zum größten Teil unter Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und einem braunen, feinpulvrigen Rückstand, in welchem das Blei nachgewiesen werden kann, zersetzt. Auf diesem Wege scheinen Verbindungen, welche $\text{PbCo}_2(\text{CO})_7$ - oder $\text{PbCo}_3(\text{CO})_9$ -Gruppierungen enthalten, nicht zugänglich zu sein. Ebenso erfolglos verläuft die direkte Reaktion von Blei mit Dikobaltoktacobonyl bei 50°C unter UV-Bestrahlung in Petroläther. Auch dabei wird nur neben dem unverändert vorliegenden Blei elementares Kobalt und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ gefunden.

4.4. Chemische Eigenschaften von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

4.4.1. Reaktionen von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

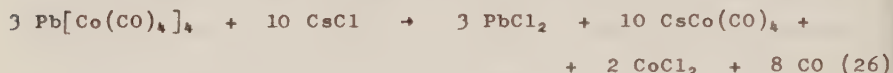
Das leicht zugängliche Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei reagiert in Diäthyläther mit elementarem Natrium in wenigen Minuten zu elementarem Blei und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in sehr hoher Ausbeute. Diese Reaktion veranlaßt zu der Annahme, daß bei der Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ durch Reduktion von Dikobaltoktacobonyl in Diäthyläther mit einer 10%-tigen Na-Pb-Legierung zuerst $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ gebildet wird, bevor die Reduktion durch das Natrium stattfindet.



Die Reaktion würde so parallel zur Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Hilfe von Natriumamalgam verlaufen, bei der auch das $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ als Zwischenprodukt auftritt.¹⁶¹⁾ Die Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch Reduktion mit einer Na-Pb-Legierung stellt eine Alternative zur Reduktion mit Na-Amalgam dar. Die Reaktion von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit elementarem Lithium verläuft analog, allerdings ist die Reaktionszeit erheblich länger. $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ kann mit fast quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Neben der Reaktion mit den Alkalimetallen ist die Umsetzung

von Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei mit Alkalihalogeniden interessant. In acetonischer Lösung bei 50°C reagiert $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit CsCl (Verhältnis 1 : 4) unter quantitativer Bildung von PbCl_2 . Das primär gebildete und bisher unbekannte $\text{CsCo}(\text{CO})_4$ reagiert zum Teil mit dem bei der Reaktion entstandenen überschüssigen Chlor zu CoCl_2 , so daß es nur in etwa 80%-tiger Ausbeute erhalten werden kann. Die Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

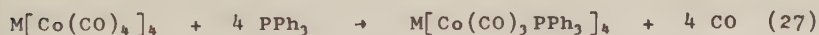


Die Reaktion von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit CsJ verläuft analog unter Bildung von gelbem PbJ_2 . Die erhaltene farblose Lösung von $\text{CsCo}(\text{CO})_4$ in Aceton zeigt im IR-Spektrum eine einzige CO-Valenzschwingung bei 1890 cm^{-1} und entspricht damit den schon bekannten Verbindungen $\text{LiCo}(\text{CO})_4$, $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und $\text{KCo}(\text{CO})_4$.¹⁶²⁾ Bei der Reaktion von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit CCl_4 in Petroläther bei Raumtemperatur im Molverhältnis 3 : 2 entsteht nach einer Reaktionszeit von drei Tagen der Methylidyncluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ neben schwerlöslichem Bleichlorid. Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Cl}_n\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_{4-n}$ ($n = 1$ bis 3) wurden nicht gefunden, ebenso kein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCo}(\text{CO})_4$.

4.4.2. Reaktionen mit Triphenylphosphin

Die Umsetzung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit Triphenylphosphin führt zur Substitution von CO-Gruppen durch

PPh_3 . Unter geeigneten Bedingungen lassen sich bis zu vier CO-Gruppen durch PPh_3 nach folgender Gleichung ersetzen:



In Uebereinstimmung mit der Literatur ^{163,164)} folgt aus den IR-Spektren der durch PPh_3 substituierten Kobaltcarbonyl-Verbindungen, daß in einer trigonal-bipyramidalen- $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe nur das eine axiale CO-Molekül ersetzt wird. So führt die Umsetzung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit PPh_3 in Benzol bei Raumtemperatur zum $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$. Die Substitution der ersten drei CO-Gruppen verläuft sehr schnell, die letzte austauschbare CO-Gruppe wird trotz PPh_3 -Ueberschusses nicht ersetzt. Die Umsetzung in siedendem n-Hexan liefert trotz eines Molverhältnisses von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4 : \text{PPh}_3 = 1 : 16$ nach einer Reaktionszeit von zwanzig Stunden ein Produkt, in welchem neben $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ noch Verunreinigungen von dreifachsubstituierter Verbindung enthalten sind. Erst die Umsetzung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ mit PPh_3 in siedendem Toluol liefert nach sieben Stunden IR-spektroskopisch sauberes $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$, welches als dunkelblauviolett luftstabil, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver anfällt. Die parallele Umsetzung des $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit PPh_3 im Molverhältnis 1 : 9 in siedendem Toluol liefert nach acht Stunden $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ als unlösliches, luftstabil rotbraunes Pulver. Der einzige Nachteil dieses Verfahrens liegt in der, wenn auch nur geringen Zersetzungsreaktion, die bei dieser Temperatur gleichzeitig stattfindet, weil es nicht möglich ist,

zum Beispiel elementares Pb und Co von unlöslichem $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ zu trennen. Beachtlich ist aber die Stabilisierung dieser Moleküle durch vier PPh_3 -Gruppen, wenn man zum Beispiel den Zersetzungspunkt von 96°C des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit der Darstellungstemperatur von 110°C des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ vergleicht.

4.5. Die IR-Spektren von $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$; $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ und $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ mit $\text{M} = \text{Sn}$ und Pb .

Die IR-Spektren der oben genannten Verbindungen wurden je nach Löslichkeit in n-Hexan-Lösung, Nujolverreibung oder als KBr-Preßling aufgenommen.

Das schon von Bigorgne ²¹⁾ und Graham ²²⁾ veröffentlichte IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in n-Hexan-Lösung konnte reproduziert werden. Das Spektrum des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in n-Hexan-Lösung entspricht in der Struktur derjenigen der entsprechenden Zinn-Verbindung. Im CO-Valenzschwingungsbereich wird es geprägt durch zwei sehr starke Banden bei 2073 und 2016 cm^{-1} . Weiterhin treten noch zwei schwächere Banden bei 2031 und 1994 cm^{-1} auf (vergl. Abb. 43). Die Bande bei 2064 cm^{-1} in Abb. 43 ist auf $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zurückzuführen, welches durch thermische Zersetzung in Lösung aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ entsteht.

In Tabelle 19 sind die IR-Frequenzen der beiden Verbindungen, zusammengestellt.

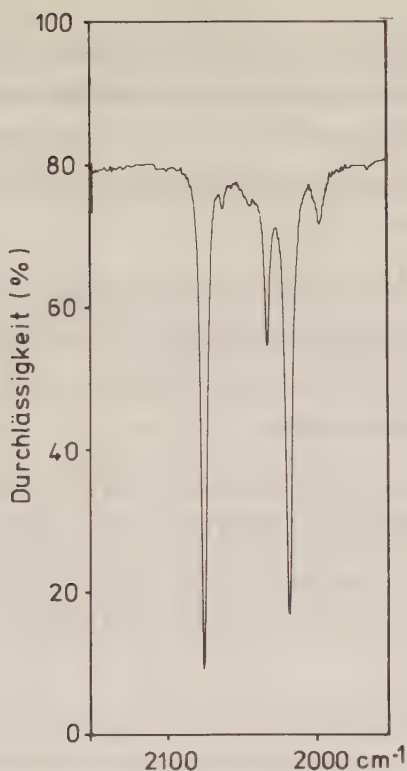


Abb. 43: IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in n-Hexan-Lösung

Tabelle 19: ν CO-Frequenzen von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Verbindung	ν CO-Frequenzen (cm^{-1})				LM	Lit.
$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	2073(10,0)	2031(3,0)	2016(8,6)	1994(1,0)	a)	
	2066	2053	2035	1966 1864	b)	
	2070(schw)	2040(st)	1965(sst)	1890(st)	c)	
" $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ "	2073(sst)	2030(m)	2016(sst)	1994(schw)	a)	87)
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	2080(9,5)	2033(0,5)	2020(10,0)	1996(1,2)	a)	
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	2079(9,8)	2032(3,0)	2018(10,0)	1999(Sch)	a)	22)
				1994(2,3)		

LM: a) n-Hexan b) Diäthyläther c) Aceton

Zu den in Tabelle 19 aufgeführten ν CO-Frequenzen von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden keine Intensitäten der Banden angegeben. Diese sind von der Konzentration der Lösungen abhängig und können sich bei Konzentrationsänderungen im Verhältnis zueinander erheblich ändern.

Der Bereich unterhalb von 600 cm^{-1} konnte wegen der geringen Löslichkeit des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ sowie des $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Lösung nur unvollständig vermessen werden. Auf die Angabe der Meßwerte wird deshalb verzichtet.

Die IR-Spektren einer Nujolverreibung der obigen Verbindungen zeigen keine Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden n-Hexan-Lösungen. Wahrscheinlich liegen in diesem Fall aufgrund der geringen Löslichkeit in Nujol Festkörperspektren vor.

Tabelle 20: IR-Spektren von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Nujolverreibung (unkorrigiert) in cm^{-1}

$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
2085 (sst)	2095 (sst)
1998 (sst,breit)	2010 (sst,breit)
1972 (sst)	1977 (sst)
1952 (schw)	1955 (schw)
540 (st)	552 (st)
515 (m)	526 (m)
482 (m)	488 (m)
416 (schw)	421 (schw)

Das IR-Spektrum eines CsJ-Preßlings von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ entspricht dem Spektrum der Nujolverreibung dieser Verbindung. Bei der Aufnahme des Spektrums wurde der Preßling jedoch so stark erwärmt, daß sich die Substanz teilweise unter Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zersetzte.

Die IR-Spektren der Triphenylphosphinderivate $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{-Co}(\text{CO})_4$, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ wurden in Nujolverreibung und als KBr-Preßlinge aufgenommen. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein IR-Spektrum im gelösten Zustand aufgenommen werden. Lediglich beim $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ gelang die Aufnahme in CCl_4 -Lösung. Im Gegensatz zum unsubstituierten $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ bestehen keine Unterschiede zwischen den IR-Spektren der CCl_4 -Lösungen und der Nujolverreibung.

Werden bei Uebergangsmetallcarbonylen CO-Gruppen durch Liganden mit schwächeren π -Acceptor-Eigenschaften ersetzt, wie zum Beispiel PPh_3 , so ist damit eine verstärkte Rückbindung des Metalls in die antibindenden Orbitale der übrigen CO-Gruppen bedingt. Dies hat zur Folge, daß die C-O-Bindungen schwächer und damit die ν CO-Schwingungen zu längeren Wellenzahlen hinverschoben werden. Weiterhin wird die M-C-Bindung stärker, was sich in der Zunahme der ν MC-Schwingungsfrequenz äußert. Diese Regel wird durch die untersuchten Verbindungen bestätigt, wobei die Abnahme der ν CO-Schwingungsfrequenz etwa 50 bis 100 Wellenzahlen beträgt. Die ν MC-Schwingungsfrequenz nimmt maximal um etwa 20 bis 30 Wellenzahlen zu.

Bei den vierfach durch PPh_3 substituierten Verbindungen treten, wie bei den Ausgangsverbindungen, ebenfalls vier CO-Valenzschwingungsbanden auf. Dies deutet auf eine ähnlich hohe Symmetrie wie bei den Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ hin ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) und legt nahe, daß nur die axialen CO-Gruppen durch PPh_3 -Gruppen ersetzt werden.¹⁶³⁾ Bei der dreifach substituierten Bleiverbindung werden sechs ν CO-Banden beobachtet, wovon die zwei höchsten der unsubstituierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zuzuordnen sind.

Neben dem CO-Valenzschwingungsbereich von 2100 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} und dem Bereich von 600 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} , in dem δ CoCO- und ν CoC-Schwingungen auftreten, werden die Spektren von den Absorptionen der Triphenylphosphingruppen geprägt. Diese sind bei den vorliegenden Verbindungen im Rahmen der Meßgenauigkeit bei allen Spektren gleich, unabhängig vom Substitutionsgrad und der Art des Zentralatoms. Die zwischen 424 cm^{-1} und 547 cm^{-1} auftretenden, zum Teil sehr schwachen Absorptionen des freien Triphenylphosphins (Wellenzahlen in cm^{-1} : 424(st), 435(st), 497(m), 505(schw), 519(schw), 547(st)) scheinen, soweit sie überhaupt in den phosphinsubstituierten Verbindungen auftreten, bis eventuell bis auf die sehr schwache Bande bei 510 cm^{-1} durch die sehr viel intensiveren δ CoCO- und ν CoC-Schwingungen überdeckt zu werden.

Tabelle 21: IR-Daten von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ in cm^{-1} im Bereich von 2100 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} und 600 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} (unkorrigiert)

$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$		$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$		$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$	
NuJol	CCl_4	NuJol	KBr	NuJol	KBr
2073 (st)	2073 (st)				
2036 (m)	2036 (m)				
2003 (sst)	2005 (st)	1992 (st)	1990 (st)	2000 (st)	1998 (m)
1975 (m)	1980 (st)	1956 (sst)	1954 (sst)	1958 (sst)	1956 (sst)
1965 (sst)	1967 (st)	1929 (m)	1928 (m)	1930 (m)	1928 (schw)
1936 (Sch)	1940 (Sch)	1902 (schw)	1900 (schw)	1903 (schw)	1902 (schw)
564 (m)	563 (m)	563 (st)	562 (st)	567 (m)	567 (m)
550 (Sch)	550 (m)	539 (m)	538 (m)	543 (m)	542 (schw)
525 (sst)	527 (sst)	522 (sst)	520 (sst)	521 (st)	520 (st)
510 (Sch)	510 (Sch)	510 (schw)	510 (schw)	512 (Sch)	510 (Sch)
438 (schw)	440 (Sch)	476 (schw)	475 (schw)		477 (schw)
		438 (m)	438 (m)	440 (schw)	439 (m)
			403 (schw)		403 (schw)

4.6. Massenspektren

4.6.1. Das Massenspektrum von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Vom Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn wurde das Fragmentierungsschema massenspektroskopisch ermittelt. Dem massereichsten Peak bei $m/e = 636$ ist das $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{10}^+$ -Ion zuzuordnen. Die Molekülfragmente $\text{SnCo}_4(\text{CO})_n^+$ von $n = 10$ bis 0 sowie die Ionen SnCo_3^+ und SnCo_2^+ treten als erwartete Abbauprodukte des Moleküls $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{16}$ auf. Das Isotopenmuster der fünf häufigsten Zinnisotope von ^{116}Sn bis ^{120}Sn trägt neben der Masse zur eindeutigen Charakterisierung bei. Somit erfüllt auch das Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn die Regel, daß bei Uebergangsmetallcarbonylen zuerst die CO-Gruppen abgespalten werden, bevor ein weiterer Abbau stattfindet. Eine weitere Abbaureihe leitet sich von dem Ion $\text{SnCo}_3(\text{CO})_{12}^+$ her, welches aus $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{16}$ durch Abspaltung einer $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe entstehen kann. Hier können die Ionen $\text{SnCo}_3(\text{CO})_n$ mit $n = 2$ bis 9, 11, 12 nachgewiesen werden.

In Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Patmore und Graham ²²⁾ konnte der Molpeak $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{16}^+$ nicht ermittelt werden. Auch eine massenspektrometrische Untersuchung mit Hilfe der Felddesorptionsmethode führte nicht zum Erfolg. Die zwei registrierten Peaks entsprechen dem $\text{SnCo}_3(\text{CO})_{12}^+$, wobei das $^{120}\text{SnCo}_4(\text{CO})_{12}^+$ mit 100% relativer Intensität bei $m/e = 633$ und das $^{118}\text{SnCo}_4(\text{CO})_{12}^+$ mit 80% relativer Intensität bei $m/e = 631$ auftreten. Die theoretischen Massen der Ionen entsprechen den gefundenen Massen.

4.6.2. Das Massenspektrum von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Dem massereichsten Peak bei $m/e = 612$ ist das $\text{PbCo}_4(\text{CO})_6^+$ -Ion zuzuordnen. Das Molekülion konnte, ähnlich wie bei den Verbindungen $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ²²⁾ und $\text{RSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ⁷⁴⁾ nicht ermittelt werden. Das Fragmentierungsschema des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wird durch die vier möglichen CO-Abbaureihen geprägt, deren Mutterionen jeweils aus dem Molekül durch Abspaltung einer oder mehrerer $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen entstehen können. So können die Ionen $\text{PbCo}_4(\text{CO})_n^+$ mit $n = 0$ bis 6, $\text{PbCo}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n = 0$ bis 8, $\text{PbCo}_2(\text{CO})_n^+$ mit $n = 0$ bis 8 und $\text{PbCo}(\text{CO})_n^+$ mit $n = 0$ und 1 nachgewiesen werden. Die Identifizierung erfolgt außer durch die Masse auch durch die drei häufigsten Bleisotope ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb .

Der Versuch, daß Molekülion mit Hilfe der Felddesorptionsmethode massenspektrometrisch zu ermitteln, schlug ebenfalls fehl. Bei diesem Versuch wurden nur die Bleisotope ^{206}Pb und ^{208}Pb registriert. Bei diesen massenspektroskopischen Untersuchungen kommt die geringe thermische Beständigkeit des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ im Hochvakuum besonders zum Tragen.

Der Vergleich der Massenspektren von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ zeigt neben den ähnlichen Abbaureihen zwei Unterschiede: durch die schon erwähnte geringere Beständigkeit des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ gegenüber $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ sind die Ionen $\text{PbCo}_4(\text{CO})_n^+$ mit $n \geq 7$ und $\text{PbCo}_3(\text{CO})_n^+$ mit $n \geq 9$ nicht mehr nachweisbar. Das $\text{SnCo}_4(\text{CO})_n^+$ wird aber erst mit $n \geq 11$ nicht mehr registriert und das $\text{SnCo}_3(\text{CO})_n^+$ ist bis $n = 12$ als vollständige Abbaureihe vorhanden. Andererseits macht sich die

vermehrte Stabilität des Pb(II) gegenüber dem Sn(II) insofern bemerkbar, als bei der Bleiverbindung die Abbaureihe $\text{PbCo}_2(\text{CO})_n^+$ mit $n = 0$ bis 8 vollständig registriert wird, während eine Abbaureihe $\text{SnCo}_2(\text{CO})_n^+$ nicht registriert werden kann.

4.7. Die UV-Spektren von Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei

Wie schon in Abschnitt B.4.2. beschrieben, ist die unterschiedliche Farbe von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in verschiedenen polaren Lösungsmitteln auffallend. In unpolaren Lösungsmitteln wie Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff oder auch Benzol wird die vermutlich violette Eigenfarbe der Verbindung beobachtet. Die grüne Farbe der ätherischen und die braune Farbe der acetonischen Lösung ist wohl auf Wechselwirkungen der basischen Lösungsmittel Äther und Aceton mit dem Blei im $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ zurückzuführen. Da $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in den erwähnten Lösungsmitteln immer die gleiche dunkelbraune bis rotbraune Farbe annimmt, ist die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an die Kobaltatome wohl auszuschließen. Offensichtlich ist das im Vergleich zum Blei kleinere Zinnatom im $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ von den vier $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen so gut abgeschirmt, daß keine Erhöhung der Koordinationszahl möglich ist.

Die optischen Unterschiede der Petroläther-, Diäthyläther- und Acetonlösungen werden auch in den in Abb. 44 dargestellten UV-Spektren deutlich:

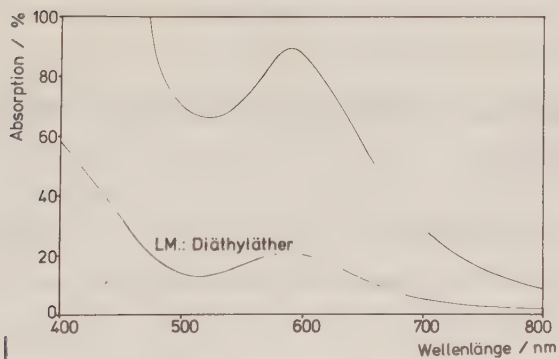
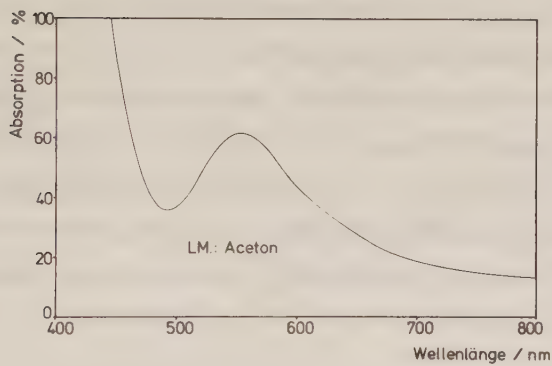
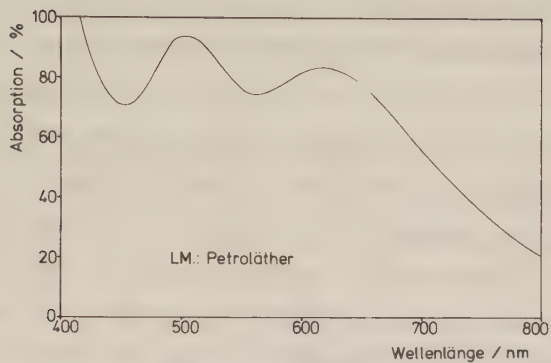


Abb. 44: Die UV-Spektren von Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei in Petroläther, Aceton und Diäthyläther

In Aceton und Diäthyläther ist je ein Maximum bei 554 nm und 590 nm zu beobachten, während in Petroläther zwei Banden bei 505 nm und 619 nm auftreten. Die durch die Lösungsmittelkoordination bedingte Symmetrieänderung im Molekül dokumentiert sich auch in den sehr unterschiedlichen IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich (vergl. Abschnitt B.4.5.) in n-Hexan bzw. Diäthyläther. Acetonlösungen von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ können in normalen Lösungs-Küvetten mit Alkalihalogenid Fenster nicht vermessen werden, da eine sehr schnelle Reaktion mit dem Küvettenfenstermaterial (NaCl, KBr, CsJ) unter Bildung der Alkalitetracarbonylkobaltate und Bleihalogenide eintritt. In Aether wird diese Reaktion zwar auch beobachtet, die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich geringer (vergl. Abschnitt B.4.3.). Mit Hilfe einer speziell angefertigten Küvette aus Polyäthylenfolie gelang es jedoch auch, das IR-Spektrum von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Aceton zu vermessen (vergl. Tab. 19).

4.8. Diskussion der Ergebnisse und Strukturvorschlag für das $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Aufgrund der durchgeführten Umsetzungen und unter Betrachtung der unter A.1.2. beschriebenen Tetracarbonylkobalt-Blei-Verbindungen kann festgestellt werden, daß Blei, im Gegensatz zur sonstigen größeren Stabilität des Blei(II), in metallorganischen Verbindungen vorwiegend vierfach koordiniert auftritt.

Zur Struktur des Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Blei können anhand der IR- und Massenspektren folgende Aussagen getroffen werden:

1) Neben den Elementaranalysen, in denen Blei und Kobalt im Verhältnis 1 : 4 gefunden wurde, kann im Massenspektrum die PbCo_4 -Einheit als Grundbaustein des Moleküls nachgewiesen werden.

2) Das IR-Spektrum im ν CO-Bereich entspricht dem IR-Spektrum von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. Wie schon Graham feststellte ²²⁾, sind sich die IR-Spektren im ν CO-Bereich von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ sehr ähnlich. Da die Röntgenstrukturen von $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ⁷⁰⁾ und $\text{BrSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ⁷¹⁾ bekannt sind, läßt sich die Struktur von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus den obigen Verbindungen durch Ersatz des Halogenatoms durch eine $4. \text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe ableiten. Danach liegt das Blei (Zinn) als Zentralatom eines Tetraeders vor. Die Ecken des Tetraeders werden von den Kobalt-Atomen besetzt. Jedes Kobalt-Atom befindet sich in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung mit drei äquatorialen und einer axialen CO-Gruppe. Das Zentralatom Blei (Zinn) befindet sich vom Kobalt aus gesehen in einer axialen Position (vergl. Abb. 45). Die Triphenylphosphinderivate lassen sich aus dieser Grundstruktur durch Substitution von axialen CO-Gruppen durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Gruppen ableiten. Verzerrungen könnten aber durch nur partielle Substitution auftreten.

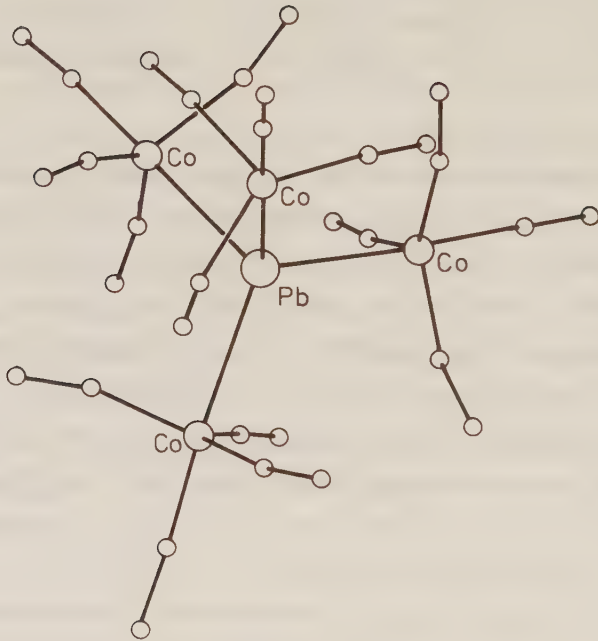


Abb.: 45 : Strukturvorschlag für Tetrakis(tetracarbonylkobalt)-
Blei, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Versuche wurden in normalen Schliff-Laborgeräten mit Stickstoffhähnen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Stickstoff-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Der aus Stahlflaschen entnommene Stickstoff wurde mit Hilfe des BASF-Katalysators von Sauerstoff befreit und über Silicagel und Phosphorpentoxid getrocknet.

Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Stickstoff über Kalium oder Lithiumalanat getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Weitere Reinigungsoperationen wurden immer nach ORGANIKUM-Vorschriften ¹⁷²⁾ durchgeführt.

Für Arbeiten im Vakuum stand eine Hochvakuumanlage mit einer Quecksilber-Vakuumpumpe zur Verfügung.

2. Apparative Hilfsmittel

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

<u>IR:</u>	Perkin-Elmer 225- und 457-Gitter-Spektrophotometer
<u>NMR:</u>	T 60, HA 100 und XL 100 der Firma Varian
<u>MS:</u>	Routinespektren: Varian CH 7 Hochaufgelöste Massenspektren: Varian MAT 711, doppelt fokussierendes Massenspektrometer
<u>Schmelzpunkte:</u>	Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren in einer Apparatur nach Dr. Totoli bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

3. Chemische Analysenmethoden

CHN-Analysen führten entweder die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, mit Hilfe eines CHN-Universalverbrennungsautomaten nach Monar der Firma Heraeus, Hanau, oder das Mikroanalytische Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach, durch.

Kobalt-Analysen fertigten entweder die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, komplexometrisch mit EDTA gegen Xylenolorange oder durch Atomabsorption nach einem Aufschluß mit Königswasser in der Teflonbombe oder das Mikroanalytische Laboratorium Bernhardt an.

Silicium-, Germanium- und Fluor-Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Bernhardt durch.

Chlor-Analysen fertigte die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, nach einem "Wurzschnitt-Aufschluß" argentometrisch mit Hilfe eines Metrohm Potentiographen E 436 an.

Jod-Analysen führte entweder das Mikroanalytische Laboratorium Bernhardt oder die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, durch. Die Substanz wurde mittels eines "Wurzschnitt-Aufschlusses" in einer Nickelbombe aufgeschlossen und argentometrisch mit Hilfe eines Metrohm Potentiographen E 436 bestimmt.

CO-Analysen: Bestimmung in einer analog zu der von Campbell und Nelson ¹⁶⁵⁾ beschriebenen Apparatur durch Zerstörung des Metallcarbonyls mit $C_5H_5NBr \cdot Br_2$ in Methylenchlorid, Oxidation des CO mit J_2O_5 bei $120^\circ C$ und Bestimmung des in Natronlauge aufgefangenen Jods nach oben zitierter Literatur durch Titration mit $1/100n Na_2S_2O_3$ -Lösung.

Blei-Analysen führte die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie durch Aufschluß der Substanz mit HNO_3 , Fällung des Bleis als $PbSO_4$, Zusatz von einem Ueberschuß an Idranal III-Lösung und Rücktitration mit Zn^{2+} -Lösung gegen Methylthymolblau durch.

4. Darstellung der Ausgangspräparate

- CJ_4 : dargestellt aus CCl_4 und C_2H_5CJ mit $AlCl_3$ als Katalysator ¹⁶⁶⁾;
- SiJ_4 : Darstellung aus den Elementen nach G. Brauer ¹⁶⁷⁾;
- LiC_6H_5 : Darstellung durch Umsetzung von Butyllithium mit Benzol in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat nach l.c. ¹⁶⁸⁾;
- $AgCo(CO)_4$: Darstellung aus $NaCo(CO)_4$ und $AgNO_3$ in wässriger Lösung, Umkristallisation aus Aether/Petroläther ¹⁶⁹⁾;
- $NaCo(CO)_4$: Darstellung nach Versuch 39;
- $LiCo(CO)_4$: Darstellung nach Versuch 37;

- $\text{HCo}(\text{CO})_4$: Darstellung durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit DMF in Hexan, Zerstörung des Komplexes mit HCl und Abtrennung der Hexanlösung des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ vom CoCl_2 nach l.c. 170);
- $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]\text{Li}$: Darstellung durch Umsetzung von Lithium mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Aether nach l.c. 123);
- $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Cl}$: Darstellung aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und CCl_4 nach R. Ercoli et al. 109);
- $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{NEt}_3$: Darstellung aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Br_3BNEt_3 nach G. Schmid et al. 24);
- J_3SiMe : Aus Cl_3SiMe durch Umsetzung mit Anilin und anschließender Anilinabspaltung mit HJ; l.c. 171)
- J_3SiPh : Analog zur J_3SiMe -Darstellung aus Cl_3SiPh durch Umsetzung mit Anilin und anschließender Anilinabspaltung mit HJ;

Da das $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden ist, sollen hier die wesentlichsten Daten angegeben werden:

Analysen: $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}_3\text{Si}$ (485,914)

J

ber.: 78,35

gef.: 76,59

IR-Daten: (in cm^{-1}) LM: CS_2

3077(schw), 3060(schw), 1340(schw), 1305(schw),
1274(schw), 1195(schw), 1103(st), 1033(schw),
1003(m), 743(st), 710(m), 695(st), 480(st),

442(sst), 403(st), (die beiden letzten Schwingungsfrequenzen wurden in einer n-Hexan-Lösung ermittelt, da CS₂ in diesem Bereich selbst absorbiert);

Massenspektren (in Klammern die Masse des Fragments und die relative Intensität):

C ₆ H ₅ SiJ ₃ ⁺	(486; 14,0)
SiJ ₃ ⁺	(409; 2,1)
C ₆ H ₅ SiJ ₂ ⁺	(359; 100,0)
SiJ ₂ ⁺	(282; 1,6)
C ₆ H ₅ SiJ ⁺	(232; 2,6)
SiJ ⁺	(155; 13,7)
J ⁺	(127; 2,0)
C ₆ H ₅ Si ⁺	(105; 32,0)
C ₆ H ₄ Si ⁺	(104; 1,4)
C ₆ H ₃ Si ⁺	(103; 1,6)
C ₄ H ₃ Si ⁺	(79; 4,9)
C ₆ H ₅ ⁺	(77; 2,9)
C ₄ H ₅ ⁺	(53; 10,7)
C ₄ H ₃ ⁺	(51; 5,1)

(CO)₉Co₃CJ:

dargestellt durch Umsetzung von CJ₄ mit Co₂(CO)₈ in Petroläther bei -20 bis 0°C ¹²²⁾;

Da vom (CO)₉Co₃CJ bisher weder IR- noch massenspektrometrische Daten bekannt geworden sind, sollen diese hier aufgeführt werden:

Das IR-Spektrum vom CO-Valenzschwingungsbereich wurde in einer n-Hexan-Lösung aufgenommen. Es treten vier Banden bei 2107,5(m), 2062(sst), 2045,5(sst) und 2030,5(schw) cm^{-1} auf. Im Vergleich zum $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CBr}$ ist kein wesentlicher Unterschied zu erkennen¹⁶⁾. Weiterhin wurde das IR-Spektrum einer Nujolverreibung vermessen. Neben den ν CO-Banden um 2000 cm^{-1} treten nur noch Banden $\geq 808 \text{ cm}^{-1}$ auf. Folgende Banden wurden registriert (in cm^{-1}): 808(st), 590(st), 531(st), 505(st), 474(schw), 440(schw), 405(Sch), 388(schw).

Im Massenspektrum (70 eV; 25°C) ist der massereichste Peak bei $m/e = 568$ dem Molpeak $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}^+$ zuzuordnen (berechnet 568). Die Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CJ}^+$ ist mit $n = 9$ bis 0 vollständig vorhanden. Weiterhin treten noch die Fragmente Co_2CJ^+ , $(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C}^+$, Co_3C^+ , CJ^+ , Co_2C^+ , HJ^+ , J^+ , $(\text{CO})_2\text{CoC}^+$, Co_2^+ , $(\text{CO})_2\text{Co}^+$, CoC^+ und Co^+ auf. Alle gemessenen Massen stimmen mit den berechneten überein.

Käuflich erworben und vor der Verwendung destilliert, umkristallisiert oder sonst gereinigt, wurden: PPh_3 , Cl_3SiMe , Cl_3SiPh , AgBF_4 , DMF und elementares Zinn.

Ohne weitere Reinigung konnten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, GeBr_4 , elementares Germanium und Blei sowie Na-Pb-Legierung (10% Na) eingesetzt werden.

5. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Bei der Umsetzung von 0,29 g (0,40 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit einer benzolischen Lösung von AgBF_4 (13,7 ml einer 0,029 molaren Lösung = 0,40 mmol) bei Raumtemperatur fiel schon nach wenigen Minuten ein flockiger Niederschlag von AgBr aus. Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden, dagegen bildeten sich geringe Mengen eines grünen Feststoffs. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung abgefrittet und das Benzol im Vakuum entfernt. Der verbleibende dunkelbraune Feststoff wurde in Petroläther gelöst und abgefrittet. In der Kälte kristallisierten aus dieser Lösung dunkelrotbraune, glänzende Kristalle von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aus. Die Ausbeute betrug 0,20 g, 82% bezogen auf eingesetztes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BCo}_3\text{F}_2\text{NO}_{10}$ (606,9)

	C	H	Co	F	N
ber.:	31,67	2,49	29,13	6,26	2,31
gef.:	31,13	2,45	29,20	6,08	2,41

Molekulargewicht (massenspektrometrisch):

$^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{15}^{11}\text{BCo}_3\text{F}_2\text{NO}_{10}$: ber.: 607, gef.: 607

Versuch 2: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$

Bei der Umsetzung von 6,60 g (34,01 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit 1,36 g (9,09 mmol) Cl_3SiCH_3 in einem Gemisch aus 120 ml

Petroläther und 80 ml Diäthyläther konnte sehr schnell eine Rotfärbung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 25°C intensiv gerührt. Die rote Lösung wurde von einer braunen Aetherphase, welche $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ enthielt, abdekantiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb eine rotbraune schmierige Substanz. Die Sublimation im Hochvakuum zwischen 30 und 50°C ergab 187 mg $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-SiCl}_2\text{CH}_3$. Die Ausbeute an sublimierter Substanz betrug 3,6% , bezogen auf eingesetztes Cl_3SiCH_3 .

Analysen: $\text{C}_{1,1}\text{H}_3\text{Co}_3\text{Cl}_2\text{O}_{1,0}\text{Si}$ (570,926)

	C	H	Cl
ber.:	23,14	0,53	12,42
gef.:	21,26	0,71	9,88

Die Tendenz in den Analysenwerten bestätigt die extreme Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindung.

Versuch 3: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$

Zu einer Aufschlammung von 2,59 g (14,58 mMol) $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ in 50 ml Petroläther wurden 2,06 g (4,85 mMol) H_3CSiJ_3 , vermisch mit 6 ml Benzol, unter Rühren tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion erfolgte unter langsamer Gasentwicklung und die Lösung nahm eine rotbraune Farbe an. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von fünf Tagen wurde die Lösung von einem dunkelbraunen Feststoff abgefrittet und das Lösungs-

mittel im Vakuum entfernt. Es verblieb eine rotbraune schmierige Substanz, welche noch nicht umgesetztes H_3CSiJ_3 enthielt. Das flüssige Ausgangsprodukt wurde im Vakuum entfernt. Bei der anschließenden Sublimation im Quecksilberpumpenvakuum bei 60°C wurden 544 mg (0,72 mmol) des rotbraunen kristallinen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{CH}_3$ erhalten. Die Ausbeute betrug 14,8%, bezogen auf eingesetztes H_3CSiJ_3 .

Analysen: $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{Co}_3\text{J}_2\text{O}_{10}\text{Si}$ (753,828)

	C	H
ber.:	17,53	0,40
gef.:	15,95	0,50

Da die Substanz extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindlich ist, konnten die Kobalt- und Jodanalysen nicht in den richtigen absoluten Werten vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, ermittelt werden. Das Kobalt/Jod-Verhältnis beträgt aber exakt 3,0/2,0, was für die Reinheit der Verbindung spricht.

Molekulargewicht (massenspektrometrisch):

$^{12}\text{C}_{11}\text{H}_3\text{Co}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{28}\text{Si}$ ber.: 754 gef.: 754

Versuch 4: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Bei der Umsetzung von 5,37 g (30,18 mmol) $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ mit 3,26 g (6,70 mmol) $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ in 100 ml Benzol/Petroläther (1:1) konnte sehr schnell eine Rotfärbung beobachtet werden.

Die Lösung wurde sieben Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach dem Abfritten von einem braunen Feststoff wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, silanisiert) gereinigt. Das so gewonnene $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (1,90 g) war aber noch mit $\text{J}_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ verunreinigt. Eine teilweise Trennung gelang durch eine Sublimation bei Raumtemperatur im Hochvakuum, wobei jedoch nur das $\text{J}_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ sublimiert. Eine Umkristallisation in Petroläther blieb ohne Erfolg. Die Analysen des sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ können deshalb nur unter Vorbehalt angegeben werden.

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Co}_3\text{J}_2\text{O}_{10}\text{Si}$ (815,899)

	C	H
ber.:	23,55	0,62
gef.:	18,81	0,99

Molekulargewicht (massenspektrometrisch):

$^{12}\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Co}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{28}\text{Si}$ ber.: 816 gef.: 816

Versuch 5: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2$

Zu einer Lösung von 3,75 g (7,00 mmol) SiJ_4 in 150 ml Petroläther wurden 3,25 g (7,00 mmol) $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$, gelöst in 38 ml Äther, bei 0°C und intensivem Rühren langsam zuge tropft. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von achtzehn Stunden, davon drei bei 0°C und die restliche Zeit bei

Raumtemperatur, wurde von ausgefallenem LiJ abgefrittet. Die dunkelrote Lösung wurde eingeengt und das entstandene $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -35°C gereinigt. Aufgrund der extremen Luft-, Wärme- und Hydrolyseempfindlichkeit konnten keine brauchbaren Analysenwerte erhalten werden. Die molekulare Zusammensetzung wurde jedoch massenspektroskopisch ermittelt.

Molekulargewicht (massenspektrometrisch):

$^{12}\text{C}_{10}\text{Co}_3\text{J}_3\text{O}_{10}^{28}\text{Si}$ ber.: 866 gef.: 866

Die weitere Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch.

Versuch 6: Umsetzung von SiJ_4 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol

6,82 g (12,72 mmol) SiJ_4 und 7,25 g (21,2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 50 ml Benzol 25 Tage bei 40°C gerührt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde ausgefallenes $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ abgefrittet. Nicht umgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde im Vakuum entfernt, ebenso ein Teil des nicht umgesetzten SiJ_4 und des entstandenen $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkristallisation und Säulenchromatographie. Sublimationsversuche blieben ohne Erfolg. Massenspektrometrisch wurde als Hauptprodukt $(\text{CO})_{14}\text{Co}_4\text{SiJ}_2$ festgestellt, daß aufgrund des IR-Spektrums als $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ bestimmt werden konnte.

Versuch 7: Umsetzung von SiJ_4 mit $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_2]\text{Li}$

3,0 g (6,47 mMol) $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_2]\text{Li}$ wurden in 50 ml Aether/Petroläther (2:3) gelöst und unter Rühren mit 3,18 g (5,93 mMol) SiJ_4 versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 14 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt mit zweimal je 50 ml Petroläther extrahiert. Aus den vereinigten Petrolätherlösungen kristallisierte bei -35°C eine dunkelbraune Verbindung aus, welche noch zweimal umkristallisiert wurde. Eine Jodanalyse ergab einen Jodgehalt von 14,6%.

$\text{J}_2\text{Si}[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]_2$; Jodgehalt 21,2%;

$\text{JSi}[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]_3$; Jodgehalt 8,3%;

Versuch 8: Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit CJ_4 in Petroläther

Zu einer Aufschlämmung von 5,02 g (25,87 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 500 ml Petroläther wurden bei 0°C unter intensivem Rühren 2,53 g (4,87 mMol) CJ_4 zugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von drei Stunden im Eisbad und drei Stunden bei Raumtemperatur wurde eine tiefdunkelbraune Lösung erhalten. Nach dem Einengen der Lösung auf ein Volumen von etwa 50 ml kristallisierten im Kühlschrank bei -35°C 1,5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und wenig $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ aus. In der Restlösung ließ sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{CJ}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{CH}$ IR- und massenspektroskopisch nachweisen.

Versuch 9: Umsetzung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mit CCl_4 in Petroläther

Zu einer Aufschlämmung von 1,63 g (1,83 mMol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in 30 ml Petroläther wurden 0,19 g (1,22 mMol) CCl_4 , vermischt mit 15 ml Petroläther, unter Rühren bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Neben einer langsamen Gasentwicklung änderte sich die Farbe der Lösung von violett nach dunkelrot. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde die Lösung vom $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ -Ueberschuß abgefrittet, der Petroläther im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet. IR-spektroskopisch wurde die Substanz eindeutig als $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ identifiziert. Ausbeute: 212 mg (0,44 mMol). Im abgefritteten Rückstand konnte qualitativ Bleichlorid nachgewiesen werden.

Versuch 10: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in siedendem Diäthyläther

1,78 g (2,10 mMol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und 2,00 g (4,20 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ wurden mit 50 ml Diäthyläther überschichtet und intensiv 24 Stunden bei 25°C und 6 Stunden unter Rückflußkühlung gerührt. Nach dem Entfernen des Aethers konnte im IR-Spektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ keine Abnahme der Intensität der CCl -Valenzschwingung bei 904 cm^{-1} beobachtet werden. Eine Reaktion fand folglich nicht statt.

Versuch 11: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
in Petroläther

0,40 g (0,70 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ wurden mit 0,33 g (0,37 mmol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in 30 ml Petroläther 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfritten von ungelöstem $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im verbliebenen Feststoff war die CJ-Valenzschwingung bei 808 cm^{-1} des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ unverändert intensiv. Eine Reaktion hatte somit nicht stattgefunden.

Versuch 12: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
in Toluol bei 60°C

0,56 g (0,62 mmol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden mit 0,25 g (0,44 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ in 25 ml Toluol bei 60°C insgesamt 21 Stunden gerührt. Vom unlöslichen Rückstand, in dem neben $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ auch PbJ_2 nachzuweisen war, wurde abgefrittet und das Toluol im Vakuum entfernt. In der verbliebenen dunkelbraunen Substanz war IR-spektroskopisch keine CJ-Valenzschwingung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mehr nachzuweisen. Im Massenspektrum traten neben sämtlichen Fragmenten des $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ noch relativ hohe Intensitäten von $\text{Co}_3(\text{CO})_n\text{C}^+$ auf. $[\text{Co}_3\text{C}-\text{CCo}_3]^+$ -Fragmente waren aber nicht zu beobachten. Ein Co_4C^+ -Ion trat ebenfalls nicht auf.

Versuch 13: Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit CJ_4 in n-Hexan bei 50°C

7,05 g (36,3 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wurden mit 3,12 g (6,2 mMol) CJ_4 in 250 ml n-Hexan bei 50°C und unter UV-Bestrahlung durch die Gefäßwand intensiv 24 Stunden gerührt. Aus der abgefritteten Lösung kristallisierte bei -35°C $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ aus. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Entfernen des Hexans im Vakuum ein Gemisch von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ isoliert und IR- sowie massenspektroskopisch identifiziert.

Versuch 14: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther/Methylenchlorid bei 0°C

0,60 g (1,06 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ wurden in 20 ml Petroläther gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde das in 35 ml Methylenchlorid zum Teil gelöste und zum Teil aufgeschlämmte $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ langsam zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 1,5 Stunden wurde die Lösung abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das IR-Spektrum der isolierten Substanz war mit dem des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ identisch.

Versuch 15: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Diäthyläther bei 0°C

0,60 g (1,06 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ wurden in 10 ml Äther gelöst und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0,25 g

(1,29 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, gelöst in 27 ml Aether, langsam zuge-
getropft. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 Stunden wurde der
Niederschlag, in dem Jodid nachweisbar war, abgefrittet und
der Aether im Vakuum entfernt. Das IR-Spektrum zeigte neben
einer geringen nicht umgesetzten Menge des Ausgangsclusters
Banden bei 1620, 1760, 1810, 1980 und 2010 cm^{-1} . Möglicher-
weise war eine komplexe Reaktion unter Beteiligung der
Aethers abgelaufen. Die Art und Lage der Banden erinnert
etwas an das IR-Spektrum des $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$. Massenspektros-
kopisch konnten nur Fragmente des Ausgangsclusters identifi-
ziert werden.

Versuch 16: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ mit $\text{AgCo}(\text{CO})_4$

0,56 g (0,99 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ und 0,27 g (0,98 mMol) $\text{AgCo}(\text{CO})_4$
wurden in 20 ml Petroläther bei Raumtemperatur unter Licht-
ausschluß einen Tag gerührt. Vom graubraunen Niederschlag,
in welchem Jod nachgewiesen werden konnte, wurde abgefrittet
und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Neben einer dunkel-
braunen Substanz, die als $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CJ}$ IR-spektroskopisch iden-
tifiziert werden konnte, wurde nur noch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ isoliert
und IR-spektroskopisch identifiziert.

Versuch 17: Darstellung von $J_3SiCo(CO)_4$

5,36 g (10,0 mMol) SiJ_4 wurden in einem 250 Stickstoffkolben in 50 ml Benzol gelöst. In einem aufgesetzten Tropftrichter mit Druckausgleich wurden 2,09 g (10,8 mMol) $NaCo(CO)_4$ in 15 ml Diäthyläther gelöst und mit 85 ml Benzol versetzt. Unter kräftigem Rühren wurde diese Lösung langsam zu der SiJ_4 -Lösung zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde die Lösung von ausgefallenem NaJ abgefrittet und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das Gewicht des Rohprodukts betrug 4,75 g. Die hellbraune Substanz wurde mehrere Male im Ölpumpenvakuum bei 30°C und einem Temperaturgradienten von etwa 10°C der Sublimation unterworfen. Als Endprodukt erhielt man bernsteinfarbene Kristalle, die von ebenfalls noch auftretenden farblosen SiJ_4 -Kristallen unter Stickstoff ausgelesen wurden.

Wegen der geringen Menge der Substanz war es leider nicht möglich Elementaranalysen durchzuführen. Die elementare Zusammensetzung wurde aber massenspektrometrisch mit Hilfe des "peak matching" bestimmt. Da das Molekölion nur mit Hilfe der Feldionisationsmethode gefunden werden konnte, wurde der M-28 Peak, das $J_3SiCo(CO)_3^+$ -Ion, vermessen. (vergl. B.3.1.3.2.; S. 65)

Molekulargewicht (massenspektrometrisch):

$^{12}C_4CoJ_3O_4^{28}Si$ ber.: 580 gef.: 580

Versuch 18: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$

7,95 g (40,98 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und 3,32 g (6,19 mMol) SiJ_4 wurden in fester Form vorgelegt und mit 250 ml n-Hexan versetzt. Unter Rückfluß, intensivem Rühren und gleichzeitiger UV-Bestrahlung durch die Kolbenwand wurde eine Reaktionsdauer von etwa zwei Wochen gewählt. Die Oelbadtemperatur betrug 50°C . Während dieser Zeit konnte eine stetige langsame Gasentwicklung beobachtet werden, während das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe annahm. Anschließend wurde die Lösung von Ungelöstem (NaJ und etwas $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$) abgefrittet. Weiteres $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ kristallisierte beim Abkühlen der Lösung auf -20°C langsam aus. Zur Hydrolyse von nicht umgesetztem SiJ_4 wurde die Hexanlösung insgesamt zweimal mit etwa der gleichen Menge einer konzentrierten, wässrigen, sauerstofffreien NaHCO_3 -Lösung geschüttelt. Nach der Abtrennung der organischen Phase wurde diese im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der dunkelbraune Rückstand konnte im Hochvakuum bei 50°C sublimiert werden. Die Ausbeute an sublimiertem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ betrug nur etwa 5% der Theorie, bezogen auf eingesetztes SiJ_4 . Optimierungsversuche wurden nicht unternommen.

Analysen: $\text{C}_{13}\text{Co}_4\text{O}_{13}\text{Si}$ (627,961)

	C	Co	Si
ber.:	24,87	37,54	4,47
gef.:	24,59	37,70	4,47

Molekulargewicht (massenspektroskopisch)

$^{12}\text{C}_{13}\text{Co}_4\text{O}_{13}^{28}\text{Si}$ ber.: 628 gef.: 628

Versuch 19: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit HgCl_2 in Hexan bei 22°C

62 mg (0,10 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden mit 14 mg (0,05 mmol) HgCl_2 in 15 ml n-Hexan 15 Stunden bei einer Temperatur von 22°C gerührt. In dem abgeschiedenen Bodenkörper wurden CoCl_2 - und SiO-haltige Produkte nachgewiesen. Die dunkelbraune Lösung enthielt nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile neben Ausgangscluster noch $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. In den flüchtigen Bestandteilen konnte kein SiCl_4 nachgewiesen werden.

Versuch 20: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit HgCl_2 in Toluol bei 60°C

75 mg (0,12 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden mit 66 mg (0,24 mmol) HgCl_2 in Toluol drei Stunden bei 60°C gerührt. Der entstandene graugrüne unlösliche Bodenkörper enthielt neben CoCl_2 nur SiO-haltige Produkte. Aus der dunkelbraunen Lösung wurde nach dem Entfernen des Toluols im Vakuum eine kristalline, fast schwarze Substanz isoliert, welche IR- und massenspektroskopisch als $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ identifiziert wurde.

Versuch 21: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Chlorwasserstoff in Hexan bei 20°C im Verhältnis 1 : 10

50 mg (0,08 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden in 10 ml n-Hexan gelöst. Nach Erzeugung eines Unterdrucks im Stickstoffkolben wurden aus einem Kolbenprober 20,0 ml (0,89 mmol) gasförmiger Chlorwasserstoff in den Stickstoffkolben geleitet. Der Atmosphärendruck im Kolben wurde durch Belüften mit Stickstoff wiederhergestellt. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten wurden die flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. In dem verbliebenen dunkelbraunem Feststoff konnte IR- und massenspektroskopisch nur unverändertes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ identifiziert werden. Eine SiCl -Valenzschwingung konnte im IR-Spektrum nicht beobachtet werden. In der aufgetauten Hexan-Phase konnte IR-spektroskopisch eindeutig durch Banden bei 2033 und 2055 cm^{-1} $\text{HCo}(\text{CO})_4$ nachgewiesen werden (vergl. Lit. ¹⁵²).

Versuch 22: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Chlorwasserstoff in n-Hexan bei 30°C im Verhältnis 1 : 5

50 mg (0,08 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden in 4 ml n-Hexan gelöst. Nach Erzeugung eines Unterdrucks im Stickstoffkolben wurden aus einem Kolbenprober 10,0 ml gasförmiger Chlorwasserstoff (0,45 mmol) in den Stickstoffkolben geleitet und zum Druckausgleich mit Stickstoff belüftet. Nach einer

Reaktionszeit von 24 Stunden bei 30°C unter intensivem Rühren wurde aus der Gasphase über dem Reaktionsprodukt mit einer IR-Gasküvette eine Probe entnommen. Es konnte neben HCl eindeutig $\text{HCo}(\text{CO})_4$ identifiziert werden (vergl. Lit. ¹⁵³). Nach dem Abfristen und Entfernen des Hexans im Vakuum konnte in der verbliebenen dunkelbraunen Substanz IR- und massenspektroskopisch nur die Ausgangssubstanz identifiziert werden; es ist also wahrscheinlich, daß eventuell gebildetes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCl}$ sich schneller mit HCl umsetzt als das Ausgangsprodukt.

Versuch 23: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit AgBF_4

0,15 g (0,24 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden mit 8,2 ml einer 0,0291 molaren benzolischen AgBF_4 -Lösung (0,24 mmol AgBF_4) drei Stunden im geschlossenen Stickstoffkolben bei Raumtemperatur gerührt. Neben einem metallisch grau aussehenden Niederschlag, welcher elementares Ag und Si-O-Bindungen enthaltende Substanzen enthielt, hatte sich ein Ueberdruck durch BF_3 gebildet. Nach dem Abfristen wurde das Benzol im Vakuum entfernt und die dunkelbraune Substanz getrocknet. IR-spektroskopisch konnte keine SiF-Valenzschwingung eines eventuell entstandenen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiF}$ beobachtet werden. Im Massenspektrum ergaben sich neben den Fragmenten des Ausgangsclusters bei hoher Verstärkung zwischen 628 und 852 Masseinheiten acht weitere Fragmente mit jeweils der Differenz von 28 Masseinheiten. Eine Erklärung für diese Peaks konnte nicht gefunden werden.

Versuch 24: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit Jod

70 mg (0,11 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden in 5 ml n-Hexan gelöst. Unter Rühren wurden 28 mg (0,11 mMol) Jod, gelöst in 10 ml n-Hexan, langsam bei 24°C zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 Stunden wurde der Niederschlag abgefrittet und das n-Hexan im Vakuum entfernt. In der verbliebenen dunkelbraunen Substanz konnte neben dem Ausgangscluster im IR-Spektrum keine SiJ-Valenzschwingung eines $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiJ}$ beobachtet werden.

Versuch 25: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5 in n-Hexan im Verhältnis 1 : 1

64 mg (0,10 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden in 30 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 0,05 ml einer 2 m benzolisch/ätherischen Lösung von LiC_6H_5 (0,1 mMol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach wenigen Minuten hatte sich ein flockiger brauner Niederschlag gebildet. Dieser wurde von der unverändert dunkelrotbraunen Lösung abgefrittet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. In dem verbliebenem dunkelbraunen Feststoff konnte massenspektroskopisch neben dem Ausgangscluster nur noch $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CH}$ in Spuren nachgewiesen werden.

Der flockig braune Niederschlag war in Aether löslich und hatte ein dem $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ ähnliches IR-Spektrum, bis

auf eine Bande bei etwa 1700 cm^{-1} . Im Massenspektrum ließ sich das $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Li}_3 \cdot 3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ -Ion mit sämtlichen denkbaren Abbauprodukten nachweisen (vergl. Abschnitt B.3.2.3.). Eine qualitative Lithium-Analyse war positiv.

Versuch 26: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5 in n-Hexan im Verhältnis 1 : 5

51 mg (0,08 mMol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ wurden in 15 ml n-Hexan gelöst und unter Rühren mit 0,2 ml einer 2 m benzolisch/ätherischen Lösung von LiC_6H_5 (0,40 mMol) versetzt. Innerhalb von wenigen Minuten fiel unter Entfärbung der Lösung ein hellbrauner flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde von der klaren Lösung abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Das IR-Spektrum war mit der entsprechenden Substanz aus Versuch 25 identisch. Ein qualitativer Lithium-Nachweis war positiv. Diese neue Substanz, die möglicherweise die Summenformel $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Li}_3]$ besitzt, ist extrem luftempfindlich und pyrophor. In der klaren Hexan-Lösung konnten geringe Mengen von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Versuch 27: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$

4,12 g (10,7 mMol) GeBr_4 und 8,01 g (41,3 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wurden in fester Form vorgelegt und mit 100 ml Petroläther und 50 ml Benzol überschichtet. Bei Raumtemperatur wurde

2,5 Stunden intensiv gerührt, wobei sich die Lösung sofort braun färbte und eine langsame Gasentwicklung einsetzte. Anschließend wurde die Lösung unter Rückflußkühlung 20 Stunden bei einer Oelbadtemperatur von 55°C erwärmt. Die zu Beginn lebhaft stattfindende Gasentwicklung ließ im Laufe der Zeit langsam nach. Die Lösung wurde anschließend von Unge- löstem (größtenteils NaBr) abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das schwarze kristalline Rohprodukt (5,56 g; 77,4% bezogen auf eingesetztes GeBr_4) wurde aus Petroläther umkristallisiert. Von dem tief dunkelbraunen, grobkristallinen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ wurden 4,45 g erhalten (61,9% bezogen auf eingesetztes GeBr_4).

Analysen: $\text{C}_{13}\text{Co}_4\text{GeO}_{13}$ (672,44)

	C	Co	Ge
ber.:	23,22	35,05	10,80
gef.:	23,23	35,73	9,11

Molekulargewicht (massenspektroskopisch)

$^{12}\text{C}_{13}\text{Co}_4^{74}\text{GeO}_{13}$: ber.: 674 gef.: 674

Versuch 28: Umsetzung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ mit LiC_6H_5
im Verhältnis 1 : 4,5

0,60 g (0,89 mmol) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ und 0,335 g (3,99 mmol) LiC_6H_5 wurden in fester Form vorgelegt, mit 15 ml Benzol überschichtet und eine Stunde intensiv gerührt. Die Reaktion

verlief sehr schnell unter Abscheidung eines braunen Feststoffs und gleichziger Erwärmung. Nach der Zugabe von 20 ml Petroläther wurde noch 12 Stunden gerührt. Die noch leicht gelb gefärbte Lösung wurde von dem braunen Feststoff abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Hauptprodukt aus der Lösung wurde IR-spektroskopisch $(C_6H_5)_3GeCo(CO)_4$ identifiziert (Literaturangaben ¹⁷³).

Der braune Niederschlag war IR-spektroskopisch mit den entsprechenden Niederschlägen der Versuche 25 und 26 identisch. Ein qualitativer Lithium-Nachweis verlief positiv.

Versuch 29: Darstellung von $Pb[Co(CO)_4]_4$ aus Blei und $Co_2(CO)_8$ in Diäthyläther

Zu 40 g (193 mmol) feinpulverisiertem Blei und 50 ml Diäthyläther wurden unter Rühren langsam 6,10 g (17,8 mmol) $Co_2(CO)_8$, gelöst in 250 ml Diäthyläther, innerhalb einer Stunde zuge tropft. Die Kühlung des Reaktionskolbens erfolgte mit Eiswasser. Die entstandene dunkelgrüne Lösung wurde noch etwa 7 Stunden unter langsamer Steigerung auf Raumtemperatur intensiv gerührt. Ueber eine Stickstoffritze (G4) wurde die Lösung von überschüssigem Blei -Pulver abgefrittet und der Äther anschließend im Vakuum entfernt, wobei ein fast schwarzes Rohprodukt erhalten wurde. Dieses wurde mit jeweils kleinen Portionen Petroläther so lange gewaschen, bis die Lösung eine rein violette Farbe aufwies. Die fast schwarze feinpulvrige Substanz wurde im Vakuum getrocknet. Die Aus-

beute an $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ betrug 6,84 g. Aus der Waschlösung ließen sich durch Kristallisation bei -35°C nochmals 0,51 g gewinnen. Die Gesamtausbeute von 7,35 g entspricht 92,7% der Theorie, bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Kristallines $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, welches aus schwarzen glänzenden Würfeln besteht, ließ sich durch Umkristallisation in Petroläther erhalten.

Analysen: $\text{PbC}_{16}\text{Co}_4\text{O}_{16}$ (891,07)

	Pb	C	Co	CO
ber.:	23,25	21,56	26,45	50,29
gef.:	23,48	21,37	26,27	50,1

Versuch 30: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Wasser

Zu 0,35 g (1,80 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, gelöst in 30 ml sauerstofffreiem Wasser, wurden 0,15 g (0,45 mmol) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ebenfalls in 30 ml sauerstofffreiem Wasser gelöst, unter Umschwenken gegeben. In den ersten Minuten fiel kontinuierlich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher nach drei Minuten abgefrittet und getrocknet wurde. Ein Teil des Rohprodukts löste sich in Petroläther mit violetter Farbe, der Rest war in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus der Petrolätherlösung wurden 0,14 g $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ isoliert, das

entsprach einer Ausbeute von 35% d. Th., bezogen auf eingesetztes $\text{NaCo}(\text{CO})_4$.

Die Verbindung besitzt ein identisches IR-Spektrum mit dem aus Blei und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dargestellten $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Analysen: $\text{PbC}_{1,6}\text{Co}_4\text{O}_4$ (891,07)

C

ber.: 21,56

gef.: 21,20

Versuch 31: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$
aus Blei und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in Petroläther und anschließender Umsetzung mit PPh_3

Zu 27,6 g pulverisiertem Blei wurden 125 ml einer 12,5 mMol $\text{HCo}(\text{CO})_4$ enthaltenden Petrolätherlösung (Dargestellt nach Roos und Orchin ⁷⁶) bei 0°C unter intensivem Rühren langsam zugetropft. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten violett. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden bei 0°C enthielt die Lösung IR-spektroskopisch neben geringen Spuren von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nur $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. Die Petrolätherlösung wurde von einem fast schwarzen Rückstand abgefrittet und unter Rühren zu 5,23 g (19,94 mMol) PPh_3 gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden war eine dunkelviolette Substanz ausgefallen, welche nach dem Abfritten, Waschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuum als $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ *

mit Hilfe ihres IR-Spektrums identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug 0,634 g (0,35 mMol).

Der obige Reaktionsrückstand wurde mit 50 ml Petroläther und 100 ml Diäthyläther gerührt. Die entstandene dunkelgrüne Lösung wurde von einem unlöslichen bleigrauen Rückstand abgefrittet. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Substanz getrocknet. Die Ausbeute an fast schwarzem $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ betrug 2,44 g (2,47 mMol).

Die Gesamtausbeute an primär entstandenem $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ betrug damit 3,09 mMol. Dies entspricht einer fast quantitativen Umsetzung des eingesetzten $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Die Identifizierung des $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ erfolgte IR-spektroskopisch und mit Hilfe einer Kohlenstoffanalyse.

Analysen: $\text{PbC}_{16}\text{Co}_4\text{O}_{16}$ (891,07)

C

ber.: 21,56

gef.: 21,16

*) Das isolierte $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ war noch etwas mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ verunreinigt.

Versuch 32: Darstellung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus Zinn und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Diäthyläther

10,0 g (0,084 Mol) feingepulvertes elementares Zinn wurde unter Stickstoff mit einer Spatelspitze Jod erhitzt, um

die Oberfläche anzuätzen. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther und Diäthyläther herausgewaschen. Nach der Zugabe von 1,91 g (5,59 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 60 ml Diäthyläther wurde das Gemisch 6 Tage intensiv gerührt. Die Lösung nahm dabei einen mittelbraunen Farbton an und gleichzeitig setzte sich ein gleichfarbiger Feststoff an der Kolbenwand ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde die braune Substanz dreimal mit je etwa 50 ml Diäthyläther aus dem nicht umgesetzten Zinn extrahiert. Aus diesen vereinigten Aetherlösungen kristallisierten bei -35°C braune würfelförmige Kristalle von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ aus. Die Mutterlauge bestand aus einem Gemisch von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. Die Ausbeute betrug 0,32 g (14% bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

Analysen: $\text{C}_{16}\text{Co}_4\text{O}_{16}\text{Sn}$ (802,60)

C

ber.: 23,94

gef.: 23,02

Das IR-Spektrum des auf diesem Wege dargestellten $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ist identisch mit den Spektren der von Bigorgne²¹⁾ und Graham²²⁾ dargestellten Verbindungen.

Versuch 33: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Co}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und PPh_3 in Benzol

Zu einer Aufschlammung von 0,38 g (0,42 mMol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in 40 ml Benzol wurden 0,72 g (2,75 mMol) PPh_3 gegeben und

bei Raumtemperatur gerührt. Nach anfangs lebhafter Gasentwicklung war die Reaktion nach 30 Minuten beendet. Der schwerlösliche, dunkelvioletten Niederschlag wurde abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$ wurde in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Analysen: $\text{C}_{67}\text{Co}_4\text{H}_{15}\text{P}_3\text{PbO}_{16}$ (1593,94)

	C	H
ber.:	50,48	2,85
gef.:	52,22	3,06

Versuch 34: Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und PPh_3 in siedendem n-Hexan

Zu einer Aufschlämmung von 0,596 g (0,67 mmol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in 30 ml n-Hexan wurden 2,84 g (10,85 mmol) PPh_3 gegeben und unter Rückflußkühlung in einem Ölbad von 80°C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden konnte keine Gasentwicklung mehr festgestellt werden. Der dunkelvioletten, schwerlösliche Niederschlag wurde abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das auf diesem Wege dargestellte $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$ enthielt IR-spektroskopisch noch eine geringe Verunreinigung an $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$. Die Substanz konnte in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Analysen: $C_{84}Co_4H_{60}P_4PbO_{12}$ (1828,23)

	C	H
ber.:	55,18	3,31
gef.:	54,08	3,15

Versuch 35: Darstellung von $Pb[Co(CO)_3PPh_3]_4$ aus

$Pb[Co(CO)_3PPh_3]_3Co(CO)_4$ und PPh_3 in siedendem Benzol

Zu einer Aufschlämmung von 0,569 g (0,36 mMol) $Pb[Co(CO)_3PPh_3]_3Co(CO)_4$ in 10 ml Toluol wurden 0,388 g (1,48 mMol) PPh_3 gegeben und unter Rückflußkühlung in einem Ölbad von 120°C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden wurde das Reaktionsprodukt abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ergab 0,520 g (0,28 mMol) dunkelviolettes $Pb[Co(CO)_3PPh_3]_4$, 78% bezogen auf eingesetztes $Pb[Co(CO)_3PPh_3]_3Co(CO)_4$.

Nach dieser Methode konnte ein IR-spektroskopisch sauberes $Pb[Co(CO)_3PPh_3]_4$ gewonnen werden. Auf Grund der Analysen muß aber in siedendem Toluol bereits eine thermische Zersetzung stattgefunden haben.

Analysen: $C_{84}Co_4H_{60}P_4PbO_{12}$ (1828,23)

	C	H	Co
ber.:	55,18	3,31	12,89
gef.:	53,68	2,84	13,37

Versuch 36: Darstellung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$

Zu einer Aufschlammung von 0,094 g (0,117 mmol) $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in 10 ml Toluol wurden 0,280 g (1,068 mmol) PPh_3 gegeben und unter Rückflußkühlung in einem Ölbad gerührt, wobei die Temperatur des Ölbad langsam auf 120°C gesteigert wurde. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden wurde das Reaktionsprodukt abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ergab 0,178 g (0,102 mmol) rotbraunes feinpulvriges $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$, 87% bezogen auf das eingesetzte $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Analysen: $\text{C}_{84}\text{Co}_4\text{H}_{60}\text{P}_4\text{O}_{12}\text{Sn}$ (1739,73)

	C	Co	H	Sn
ber.:	57,99	13,55	3,48	6,82
gef.:	55,77	13,26	3,16	7,65

Versuch 37: Darstellung von $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

3,39 g (3,80 mmol) frisch umkristallisiertes $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurde in 150 ml Diäthyläther gelöst und bei 0°C mit 1,47 g Lithium (erbsengroße Stücke) versetzt und intensiv gerührt. Im Verlauf von 18 Stunden entfärbte sich die Lösung. Eine Gasentwicklung konnte nicht festgestellt werden. Nach dem Abfritten von dem zum Teil metallisch grau glänzenden Rückstand wurde der Äther im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an weißem, oberflächlich

durch Zersetzung leicht bräunlich gefärbten $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ betrug 2,59 g, 96% bezogen auf eingesetztes $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wobei 0,96 g wasserunlösliche Bestandteile, z.T. metallisch glänzendes Blei (theor. 0,79 g), übrigblieben. Um die Li-Stücke hatte sich ebenfalls eine Haut aus metallischem Blei gebildet, wodurch die lange Reaktionszeit erklärt wird.

Das $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ wurde IR-spektrometrisch identifiziert ¹⁶²).

Versuch 38: Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

0,514 g (0,58 mmol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden in 50 ml Diäthyläther gelöst und mit 0,638 g (27,74 mmol) Natrium (erbsengroße Stücke) versetzt. Unter intensivem Rühren war die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten beendet. Die klare farblose $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ -Lösung wurde von dem feinpulvrig ausgefallenen Blei abgefrittet, der Diäthyläther im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet. Die Ausbeute an weißem $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ betrug 0,394 g (1,80 mmol), 78% bezogen auf eingesetztes $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Die Identifizierung des $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ erfolgte IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer nach dem Na-Amalgam-Verfahren hergestellten authentischen Probe. Versuche zur Ausbeuteoptimierung wurden nicht unternommen.

Versuch 39: Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und
Na-Pb-Legierung

Etwa 80 g Na-Pb-Legierung (10% Na) wurden mit etwa 500 ml Diäthyläther versetzt. Unter Rühren wurden bei 0°C etwa 10 bis 12 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 10 Stunden unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand. Eine eventuell aufgetretene graue Farbe stammte von feinverteiltem Blei, welches sich aber nach der Beendigung des Rührens schnell absetzte. Die ätherische Lösung des $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wurde abdekantiert und der Bodenkörper wurde noch zweimal mit je etwa 250 ml Diäthyläther gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum betrug die Ausbeute an weißem $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 90 bis 95% der Theorie.

Die Identifizierung des $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ erfolgte jeweils IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

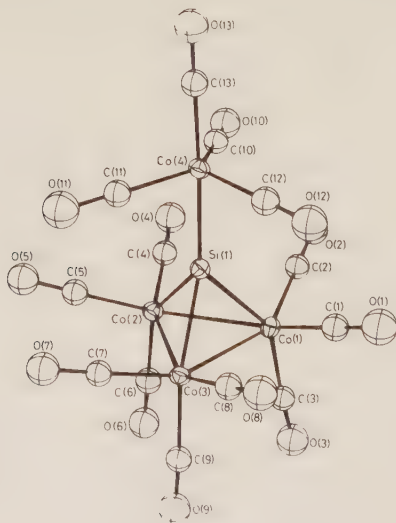
Versuch 40: Darstellung von $\text{CsCo}(\text{CO})_4$ durch Umsetzung von
 CsCl mit $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

0,064 g (0,38 mmol) CsCl und 0,084 g (0,092 mmol) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ wurden in etwa 20 ml Aceton bei 50°C unter Rückflußkühlung 2 Stunden intensiv gerührt. Es bildete sich ein weißer und minimale Mengen eines hellblauen Niederschlages unter gleichzeitiger Bildung einer klaren Lösung. Nach dem Abfritten und Trocknen des weißen Niederschlages (PbCl_2 ; 55 mg; 0,19 mmol)

wurde das Aceton im Vakuum entfernt. Das weiße pulverförmige $\text{CsCo}(\text{CO})_4$ (96 mg; 84% d. Th.) wurde IR-spektroskopisch durch die einzige CO-Valenzschwingung bei 1890 cm^{-1} in Acetonlösung identifiziert.

D. Zusammenfassung

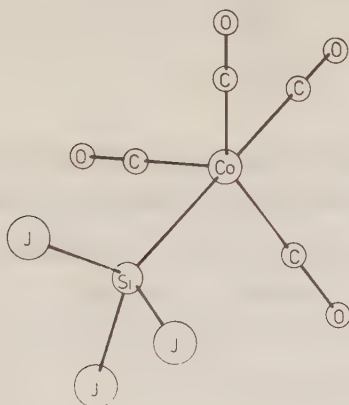
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kobaltcarbonylverbindungen mit Elementen der vierten Hauptgruppe untersucht. Dabei wurden bei den drei- bzw. vierkernigen Kobaltcarbonylkomplexen innerhalb der vierten Hauptgruppe zwei vorherrschende Strukturprinzipien festgestellt. Bei den Umsetzungen der Elemente Zinn und Blei mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entstehen die tetraedrischen Komplexe $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$). Die Elemente Kohlenstoff, Silicium und Germanium bilden demgegenüber mit Kobaltcarbonylverbindungen ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{NaCo}(\text{CO})_4$) Methylidyn-, Silylidyn- bzw. Germylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Cluster. Diese drei Elemente sind dabei neben drei Kobaltatomen Bestandteile des Cluster-Tetraeders.



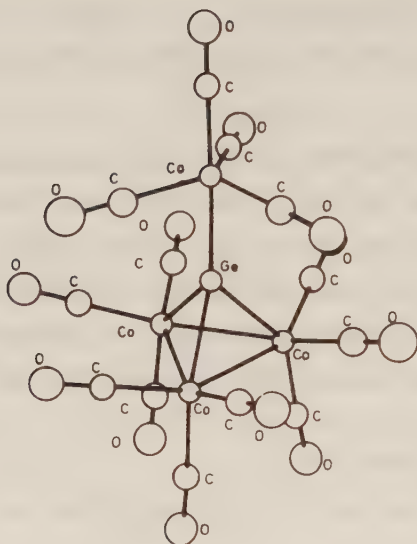
Als eines der wesentlichen Ergebnisse ist festzuhalten, daß neben den seit etwa 10 Jahren strukturell gesicherten Methylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Clustern der erste Silylidyn-

Kobalt-Cluster, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, synthetisiert und strukturell durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte.

Erste Erkenntnisse zur Frage des Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und SiJ_4 konnten durch die Isolierung des $\text{J}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und die massenspektrometrische Identifizierung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiJ}$ gewonnen werden. Das Trijodsilyltetracarbonylkobalt wurde ausgiebig IR- und massenspektroskopisch untersucht.

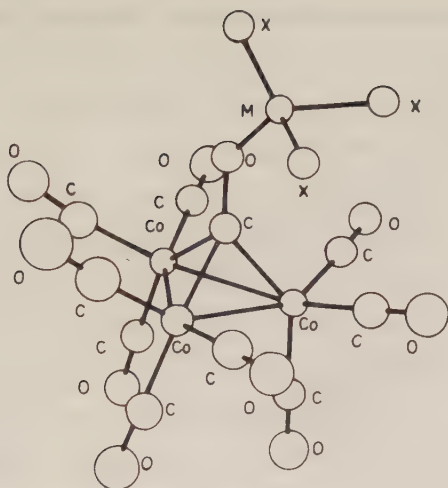


Das Germaniumanalogue der Methylidyn- und Silylidyn-trikobalt-nonacarbonyl-Cluster wurde im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$, dem μ_3 (tetracarbonylkobaltogermylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3 Co-Co) gefunden. Durch die Analogie der IR- und Massenspektren (die ν CO-IR-Spektren sind außer einer Verschiebung um etwa zwei Wellenzahlen deckungsgleich) bestehen bezüglich der Struktur des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ keine Zweifel.



Die zu den Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ analoge Kohlenstoffverbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCo}(\text{CO})_4$ konnte trotz intensiver Bemühungen nicht synthetisiert werden. Es ist aufgrund dieser Versuche wahrscheinlich, daß sie nicht stabil ist. Dies mag im kleineren Radius des Kohlenstoffs gegenüber Silicium und Germanium begründet sein.

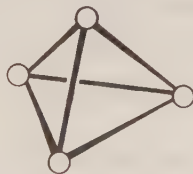
Weiterhin wurden noch $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-R}$ -Clusterverbindungen synthetisiert mit $\text{R} = \text{BF}_2\text{NEt}_3$, SiCl_2Me , SiJ_2Me , SiJ_2Ph und SiJ_3 . Diese Verbindungen entstehen unter anderem bei der Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ mit den entsprechenden Halogenverbindungen in polaren Lösungsmitteln. Das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{NEt}_3$ wurde durch Fluorierung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{NEt}_3$ mit AgBF_4 erhalten, das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_3$ war durch Umsetzung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ mit SiJ_4 zugänglich.



Neben den clusterbildenden Elementen C, Si und Ge der vierten Hauptgruppe konnten auch Zinn- und Blei-Kobaltcarbonyle synthetisiert werden. Diese liegen aber als tetraedrische Komplexe vor.



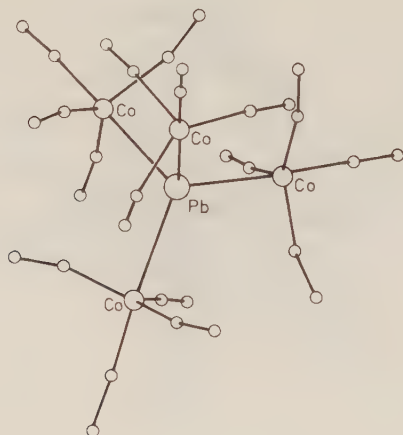
Komplex



Cluster

Elementares Zinn und Blei reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Diäthyläther unter Bildung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. Die Zinnverbindung wurde schon aus Zinnhalogeniden herge-

stellt 21,22,72), während Bleiverbindungen, welche mehr als zwei $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen enthalten, bisher unbekannt waren.



Von den Tetrakis(tetracarbonylkobalt)Zinn- und -Bleiverbindungen waren folgende Triphenylphosphinderivate zugänglich: $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_3$, $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_4$. Interessant sind die UV-Spektren von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ in Aceton und Diäthyläther, welche, im Gegensatz zu der Petrolätherlösung, auf eine sechsfache Koordination des zentralen Bleiatoms schließen lassen.

Versuche zur Darstellung von Clustern mit Co_3Sn - und Co_3Pb -Tetraedern gelangen nicht.

Die Elemente der vierten Hauptgruppe - die jeweils die gleiche Anzahl von Valenzelektronen besitzen - unterscheiden sich naturgemäß durch die mit der Ordnungszahl wachsenden Atomradien. Darauf basieren im wesentlichen die unterschied-

lichen Strukturen der in dieser Arbeit behandelten Kobalt-carbonylverbindungen. So werden mit Kohlenstoff sehr stabile Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster gebildet, jedoch scheint es nicht möglich zu sein, eine vierte Kohlenstoff-Kobalt-Bindung zu knüpfen. Dagegen sind Silicium und Germanium in der Lage, neben den drei Kobaltatomen im Cluster noch eine weitere $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu binden. Die Stabilität des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ ist aber wesentlich größer als die des entsprechenden Si-Clusters. Zinn und Blei sind aufgrund ihrer Größe nicht mehr in der Lage, Cluster zu bilden; deshalb wurden bei diesen Elementen nur die offenen Komplexe gefunden. Beim Blei ist weiterhin in polaren Lösungsmitteln die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl über 4 hinaus vorhanden.

Zur Darstellung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$ wurde das bisher unbekannte $\text{J}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ hergestellt und charakterisiert.

Ein Teil der Daten und Eigenschaften der nachstehenden neuen Verbindungen wurden bereits veröffentlicht:

- 1) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²³⁾
- 2) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ¹⁰⁸⁾
- 3) $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ ¹⁷⁴⁾
- 4) $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und Derivate ¹⁷⁵⁾

E. Literaturverzeichnis

- 1) L. Mond, H. Hirtz, M.D. Cowap
J.Chem.Soc. 97 (1910) 798
- 2) L. Mond, H. Hirtz, M.D. Cowap
J.Chem.Soc. 97 (1910) 805
- 3) W. Hieber, F. Mühlbauer, E.A. Ehmann
Ber.Deut.Chem.Ges. 65 (1932) 1090
- 4) P. Corradini
J.Chem.Phys. 31 (1959) 1676
- 5) P. Corradini, R. Ercoli
Angew.Chem. 72 (1960) 37
- 6) C.H. Wei, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 1821
- 7) R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton, H.W. Sternberg
J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) 6529
- 8) P.W. Sutton, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 261
- 9) P. Chini
Chem.Commun. 1967, 440
- 10) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk
zur 8.Aufl., Bd.6: Kobalt org. Verb., Teil 2, S. 206
- 11) W. Hieber, O. Vohler, G. Braun
Z.Naturforschung 13 b (1958) 192
- 12) siehe Lit. 10), Teil 1, S. 123
- 13) E.W. Abel, F.G.A. Stone
Quart.Rev. 24 (1970) 498
- 14) P. Chini
Pure appl.Chem. 23 (1970) 489
- 15) E.W. Abel, F.G.A. Stone
Quart.Rev. 23 (1969) 325
- 16) G. Palyi, F. Piacenti, L. Marko
Inorg.Chim.Acta.Rev. 4 (1970) 109
- 17) F. Calderazzo, R. Ercoli, G. Natta in: I. Wender, P. Pino
Organic Synthesis via Metal-Carbonyls, Bd. 1, 1968,
S. 1-272 und insbesondere 251-253

- 18) R.D. Johnston
Advances Inorg.Chem.Radiochem. 13 (1970) 471-533, 481-6
- 19) B.R. Penfold, B.H. Robinson
Acc.Chem.Res. 6 (1973) 73
- 20) siehe Lit. 10), S. 152-158
- 21) M. Bigorgne, A. Quintin
Compt.Rend. C 264 (1967) 2055
- 22) D.J. Patmore, W.A.G. Graham
Inorg.Chem. 7 (1968) 771
- 23) G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, R. Pfeil
J.Organometal.Chem. 86 (1975) 257
- 24) G. Schmid, V. Bätzel
J.Organometal.Chem. 46 (1972) 149
- 25) B.K. Nicholson, B.H. Robinson, J. Simpson
J.Organometal.Chem. 66 (1974) C3
- 26) S.A. Fieldhouse, A.J. Clealand, B.H. Freeland, C.D. Mann,
R.J. O'Brien
J.Chem.Soc. (A) 1971, 2536
- 27) C.D.M. Mann, A.J. Clealand, S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland,
R.J. O'Brien
J.Organometal.Chem. 24 (1970) C 61
- 28) F. Klanberg, W.B. Askew, L.J. Guggenberger
Inorg.Chem. 7 (1968) 2265
- 29) V. Bätzel
Dissertation, Philipps Universität Marburg/Lahn, 1975
- 30) V. Bätzel, U. Müller, R. Allmann
J.Organometal.Chem. 102 (1975) 109
- 31) V. Bätzel
Z. Naturforsch. 31b (1976) 342
- 32) V. Bätzel, G. Schmid
Chem.Ber. 109 (1976) 3339
- 33) G. Schmid, V. Bätzel, B. Stutte
J.Organometal.Chem. 113 (1976) 67

- 34) B. Stutte
Dissertation, Philipps-Universität Marburg/L., 1977
- 35) D. Seyfert, R.J. Spohn
J. Organometal.Chem. 23 (1970) 237
- 36) B. Allegra, S. Valle
Acta Cryst. (1969) B 25, 107
- 37) M.D. Brice, B.R. Penfold, W.T. Robinson, R.S. Taylor
Inorg.Chem. 9 (1970) 362
- 38) G.G. Summer, H.P. Klug, L.E. Alexander
Acta Cryst. 17 (1964) 732
- 39) Cf. "Tables of Interatomic Distances and Configuration
in Molecules and Ions", Special Publication No 11, The
Chemical Society London, 1958, p.S. 4
- 40) G. Cetini, R. Ercoli, O. Gambino, G. Vaglio
Atti Acad.Sci.Torino Classe Sci.Fis.Mat.Nat. 99 (1965)
1123; C.A. 68 (1968) Nr. 72774
- 41) F.A. Cotton, T.A. Haas
Inorg.Chem 3 (1964) 10
- 42) J.K. Ruff, R.P. White, L.F. Dahl
J.Am. Chem.Soc. 93 (1971) 2159
- 43) C.H. Wei, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 3960
- 44) H. Vahrenkamp, V.A. Uchtman, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 3272
- 46) G. Bor, B. Marko, L. Marko
Chem.Ber. 95 (1962) 333
- 45) G. Bor, B. Marko, L. Marko
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 27 (1961) 395
- 47) W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy, H.W.B. Reed, B.L. Shaw
Proc.Chem.Soc.(London) (1961) 169
- 48) P.J. Kim, N. Hagihara
Bull.Chem.Soc.Japan 41 (1968) 1184
- 49) G. Schmid, B. Stutte
J.Organometal.Chem. 37 (1972) 375

- 50) A. Meller
Organometallic Chem.Rev. 2 (1967) 1
- 51) M.J. Mays, R.N.F. Simpson
J.Chem.Soc. (A) 1968, 1444
- 52) B.H. Robinson, W.S. Tham
J.Chem.Soc. (A) 1968, 1784
- 53) F.E. Saalfeld, M.V. McDowell, S.K. Gondal, A.G. MacDiarmid
Inorg.Chem. 7 (1968) 1465
- 54) F.E. Saalfeld, M.V. McDowell, A.G. MacDiarmid
J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 2324
- 55) W.T. Robinson, J.A. Ibers
Inorg.Chem. 6 (1967) 1208
- 56) K. Emerson, P.R. Ireland, W.T. Robinson
Inorg.Chem. 9 (1970) 436
- 57) A.D. Berry, E.R. Corey, A.F. Hagen, A.A. MacDiarmid,
F.E. Saalfeld, B.B. Wayland,
J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 1940
- 58) A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid
Inorg.Nucl.Chem.Letters 6 (1970) 345
- 59) siehe Lit. 10) Teil 1, S. 133 ff
- 60) S.F.A. Kettle, J.A. Kahn
Proc.Chem.Soc. (1962) 82
- 61) R. Ball, M.J. Benetti, E.H. Brocks, W.A.G. Graham,
J. Hoyano, S.M. Illingsworth
Chem.Comm. 1970, 592
- 62) S.F.A. Kettle, I.A. Kahn
J.Organometal.Chem. 5 (1966) 588
- 63) B.J. Aylett, J.M. Campbell
J.Chem.Soc.(A) 1969, 1910
- 64) D.J. Patmore, W.A.G. Graham
Inorg.Nucl.Chem.Letters 2 (1966) 179
- 65) W.M. Ingle, G. Preti, A.G. MacDiarmid
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1973, 497

- 66) siehe Lit. 10) S. 18 ff und 128 ff
- 67) S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland, R.J. O'Brien
J.Chem.Soc. D 1969, 1297
- 68) D.M. Addams, F.A. Cotton
J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 5003
- 69) W. Hieber, R. Breu
Chem.Ber. 90 (1957) 1270
- 70) B.P. Biryukov et al.
J.Organometal.Chem. 27 (1971) 337
- 71) R.D. Ball, D. Hall
J.Organometal.Chem. 52 (1973) 293
- 72) D.D. Spencer, J.L. Kirsch, T.L. Brown,
Inorg.Chem. 9 (1970) 235
- 73) A.B. Cornwell, P.G. Harrison, J.A. Richards,
J.Organometal.Chem. 76 (1974) C26
- 74) D.J. Patmore, W.A.G. Graham
Inorg.Chem. 5 (1966) 2222
- 75) D.J. Patmore, W.A.G. Graham
Chem.Commun. 1967, 7
- 76) D.J. Patmore, W.A.G. Graham
Inorg.Chem. 6 (1967) 1879
- 77) R.D. Ball, D. Hall
J.Organometal.Chem. 56 (1973) 209
- 78) S.D. Ibbewke, M.F. Newland
Chem.Commun. 1965, 114
- 79) W. Hieber, U. Teller
Z.anorg.allg.Chemie 249 (1942) 43
- 80) O.Kahn, M. Bigorgne
J.Organometal.Chem. 10 (1967) 137
- 81) O. Kahn, M. Bigorgne
Compt.Rend.C 263 (1966) 973
- 82) F. Hein, P. Kleinert, W. Jehn
Naturwissenschaften 44 (1957) 34

- 83) F. Hein, W. Jehn
Liebigs Ann.Chem. 684 (1967) 4
- 84) W. Hieber, E. Lindner
Z. Naturforschg. 16b (1961) 137
- 85) W. Hieber, E. Lindner
Chem.Ber. 94 (1961) 1417
- 86) P. Krumholz, S. Pril
Proc.Chem.Soc. 1960, 116
- 87) A. Vizi-Orosz, G. Bor, L. Marko
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 59 (1969) 417
- 88) K.E. Schwarzhans, H. Steiger
Angew.Chem. 84 (1972) 587
- 89) K.E. Schwarzhans, W. Kalbfus, J. Kiefer
Z. Naturforsch. 28b (1973) 503
- 90) E.W. Abel, T. Blackmore, R.J. Whitley
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 10 (1974) 941
- 91) A. Vizi-Orosz
J.Organometal.Chem. 111 (1976) 61
- 92) A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko
J. Organometal.Chem. 60 (1973) C25
- 93) A.S. Foust, M.S. Foster, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 91 (1969) 5631
- 94) A.S. Foust, M.S. Foster, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 91 (1969) 5633
1
- 95) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko
J.Organometal.Chem. 107 (1976) 235
- 96) P.J. Pollick, Diss. Ohio State Univ., Columbus, Ohio
(1968) 1-318, nach Diss. Abstr. Intern. B 30, 2591 (1969)
- 97) L. Marko, B. Marko
Inorg.Chim.Acta 14 (1975) L39
- 98) V.A. Uchtmann, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 91 (1969) 3763

- 99) C.E. Strouse, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) 6032
- 100) C.E. Strouse, Diss. Univ. of Wisconsin, Madison, 1969
- 101) L. Marko, G. Bor, E. Klumpp, B. Marko, G. Almasy
Chem.Ber. 96 (1963) 955
- 102) E. Klumpp, G. Bor, L. Marko
Chem.Ber. 100 (1967) 1451
- 103) C.H. Wei, L.F. Dahl,
Inorg.Chem. 6 (1967) 1229
- 104) D.L. Stevenson, C.H. Wei, L.F. Dahl
J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) 6027
- 105) S.A. Khattab, L. Marko, G. Bor, G. Marko
J.Organometal.Chem. 1 (1964) 373
- 106) K. Burger, L. Korecz, G. Bor
C.A. 70, Nr. 24401 (1969)
- 107) E.W. Abel, B.C. Crosse
Organometal.Chem.Rev. 2 (1967) 443
- 108) G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt
J.Organometal.Chem. 112 (1976) 345
- 109) L.M. Haines, H.M.B. Stiddard
Advances inorg.Chem.Radiochem. 12 (1969) 53
- 110) H. Volkmann, Handbuch der Infrarotspektroskopie,
Verlag Chemie, 1972
- 111) M. Greenwood, F. Roos, B. Straugham
Index of Vibrational Spectra of Inorganic and
Organometallic Compounds, London 1972
- 112) A.R. Katritzky,
J.Chem.Soc. 1959, 2049
- 113) S. Pindas, J. Laulicht
Infrared Spektra of Labelled Compounds, Academic Press,
London 1971
- 114) F.J. Bajer, in: H.A. Szymanski
Progress in Infrared Spektroskopy, Vol. 2, New York 1964

- 115) W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy, H.W.B. Reed, B.L. Shaw
Proc.Chem.Soc. 1961, 169
- 116) R.E. Winters, R.W. Kiser
J.phys.Chem. 69 (1964) und J.phys.Chem. 69 (1964) 1618
- 117) The Sadtler Standart Spectra Nuclear Magnetic Resonance,
published by Sadtler Research Laboratories
- 118) T. Clerc, E. Pretsch; ¹Kernresonanzspektroskopie, Teil 1:
Protonenresonanz, Academ. Verlagsgesellschaft, 1973
- 119) D. Seyferth, J.E. Hallgren, P.L.K. Hung,
J.Organometal.Chem. 50 (1973) 265
- 120) D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn, G.H. Williams,
M.O. Nestle, P.L. Hung
J.Organometal.Chem. 65 (1974) 99
- 121) D. Seyferth, J.E. Hallgren, C.S. Eschbach
J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 1730
- 122) R. Ercoli, E. Santambrogio, G. Tettamanti Casagrande
La Chimia e l'Industria 44 (1962) 1344
- 123) S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland, C.D. Mann, R.J. O'Brian
Chem.Comm. 1970, 181
- 124) A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid,
Inorg.Chem. 6 (1967) 686
- 125) siehe Lit. 10) Teil 1
- 126) J. Grebe
Chem.i.u.Zeit 5 (1971) 50
- 127) G.C. v.d.Berg, K.Oskam
J.Organometal.Chem. 91 (1975) 1
- 128) K.L. Watters, J.M. Brittain, W.M. Risen
Inorg.Chem. 8 (1969) 689
- 129) O. Kahn, M. Bigorgne
Compt.Rend. C 266 (1968) 792
- 130) G.C. v.d.Berg, A. Oskam, K. Vrieze
J.Organometal.Chem. 57 (1973) 329
- 131) G.C. v.d.Berg, A. Oskam, K. Vrieze
J.Organometal.Chem. 69 (1974) 169

- 132) A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid
Inorg.Chem. 6 (1967) 689
- 133) T.J. Marks, A.M. Seyam
J.Organometal.Chem. 31 (1971) C62
- 134) D.L. Patmore, W.A.G. Graham
Inorg.Chem. 6 (1967) 981
- 135) F.A. Cotton, R.M. Wing
J.Organometal.Chem. 9 (1967) 511
- 136) F.E. Saalfeld, M.V. McDowell, A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid
Inorg.Chem. 7 (1968) 1665
- 137) J. Siebl, Massenspektrometrie
Akademische Verlagsgesellschaft Ffm, 1974, S. 18
- 138) J.B. Wilford, H.M. Powell
J.Chem.Soc. (A) 1967, 2092
- 139) A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, R.N.F. Simpson, B.J. Aylett, J.M. Campbell
J.Organometal.Chem. 14 (1968) 279
- 140) G.C. v.d.Berg, A. Oskam, K. Olie
J.Organometal.Chem. 80 (1974) 363
- 141) R.D. Ball, D. Hall
J.Organometal.Chem. 52 (1973) 293
- 142) Linus Pauling; Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie 1962, Weinheim
- 143) F.A. Cotton, T.G. Dunne, B.F.G. Johnson, J.S. Wood
Proc.Chem.Soc. 1964, 175
- 144) J.A. Ibers
J.Organometal.Chem. 14 (1968) 432
- 145) I. Lewis
Pure Appl.Chem. 10 (1965) 11
- 146) G.F. Bradley, S.R. Stobart
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974, 246
- 147) R.W. Taft in: N.S.W. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York 1965

- 148) siehe Lit. 10), Teil 1, S. 131 und 133
- 149) M. Bigorgne, J. Bernard
Rev.Chim.Minerales 3 (1966) 831
- 150) G. Schmid
Angew.Chemie 82 (1970) 920
- 151) H.J. Haustein, K.E. Schwarzhanz
Z.Naturforsch. 31b (1976) 1719
- 152) F.W. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell
G. Asato
J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 1254
- 153) W.E. Wilson, Thesis Purdue, Univ. Lafayette Ind., 1958,
Diss. Abstr. 19 (1959) 2247
- 154) M.T. Bruce
Organ.Mass.Spectrum. 1, (1968) 687
- 155) R.D. Johnston
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 13 (1970) 471
- 156) Handbook of Chemistry and Physics, 48. Aufl.,
Table of Isotopes
- 157) G. Germain, P. Main, M.M. Wolfson
Acta Cryst. A27 (1971) 368
- 158) F.R. Ahmed, R.S. Hall, M.E. Pippy, C.P. Huber
Blocdiag, World List of Crystallographic Programs
Second Edition, App. 52 (1966)
- 159) D.T. Cromer, J.B. Mann
Acta Cryst. A24 (1968) 321
- 160) C.H. Wei
Inorg.Chem. 8 (1969) 2385
- 161) S.V. Dighe, M. Orchin
Inorg.Chem. 1 (1962) 965
- 162) siehe Lit 10), Teil 1, S. 109 und 115
- 163) A.R. Manning
J.Chem.Soc.(A) 1968, 1018

- 164) L.M. Bower, M.H.B. Stiddard
J.Organometal.Chem. 13 (1968) 235
- 165) A.D. Campbell, P.E. Nelson
Talanta 17 (1970) 633
- 166) R.E. McArthur, K.J.H. Simons, K.M. Beck
Inorganic Synthesis 3 (1950) 37
- 167) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen
Chemie, 2. Aufl., S. 611
- 168) M. Schlosser
J.Organometal.Chem. 8 (1967) 9
- 169) W. Hieber, E.O. Fischer, E. Böckly
Z.Anorg.Allg.Chemie 269 (1952) 308
- 170) L. Roos, M. Orchin
J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 5502
- 171) H.H. Andersons
J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 2351
- 172) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
9. Aufl., Berlin 1969
- 173) siehe Lit 10), Teil 1, S. 138 und Lit. 134)
- 174) G. Schmid, G. Etzrodt
J.Organometal.Chem. (1977) (im Druck)
- 175) G. Schmid, G. Etzrodt
J.Organometal.Chem. (1977) (im Druck)

Tabellarischer Lebenslauf:

7. April 1948	geboren in Kaufungen, Kreis Kassel, als Sohn des technischen Angestellten Heinz Etzrodt und dessen Ehefrau Elisabeth, geb. Barchfeld;
1955 - 1959	Besuch der Grundschule in Kaufungen;
1959	Umschulung auf die "Städtische Realschule Großalmerode";
1963	Wechsel in die 9. Klasse der Herderschule in Kassel (Gymnasium);
Juni 1967	Abitur auf dem mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig;
Juli 1967-September 1968	Ableistung des Wehrdienstes;
Oktober 1968	Beginn des Chemiestudiums in Marburg / Lahn;
15. Dezember 1970	Diplomchemiker - Vorprüfung;
18. Dezember 1972	Diplomchemiker - Hauptprüfung;
Juni 1973-September 1974	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im Sonderforschungsbereich 127 über Herrn Prof. Dr. G. Schmid;
14. August 1973	Heirat mit der Rechtsanwältin Heide-Marie Etzrodt-Auner, geb. Auner;
25. Februar 1974	Aushändigung des Diplomzeugnisses, nachdem Mitte Februar die Diplomarbeit abgegeben worden war;
April 1974	Beginn der Promotion;

seit Oktober 1974

Anstellung als wissenschaftlicher
Angestellter im Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität; Aufgaben-
gebiet: Durchführung der Vorlesungs-
versuche in anorg. und org. Experi-
mentalvorlesungen bei den Herren Prof.
R.W. Hoffmann, U. Müller, G. Schmid
und W. Siebert;

Ende März 1977

Abschluß der vorliegenden Disser-
tationsschrift;

Meine akademischen Lehrer waren die Herrn Professoren
und Dozenten:

Allmann, Babel, Bock, Brandt, Dehnicke, Fischer, Försterling,
Hellner, Kirmse, Luck, Mahr, Meyer, Nöth, Patzelt, Reichardt,
Reinen, Schäfer, Schmid, P. Schmidt, Schweig, Starke, Stork,
Walcher.

